Geschlossen 6. Dezember 1915.

PERIODICAL ROOM
RECEIVED
FEB 5 1916
Chemical Lib.
UNIV. OF MICH.
LIBRARY

1915. No. 20, 21 u. 22.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

NEUE FOLGE, BAND 92.

ACHTES, NEUNTES UND ZEHNTES HEFT.

LEIPZIG, 1915.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

DÖRRIENSTRASSE 16.

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagshandlung angenommen. Preis für den in 24 Heften (= 2 Bänden) ausgegebenen Jahrgang ℳ 24.— Porto für die direkte Zusendung im Inlande ℳ 1,60, nach dem Auslande ℳ 2,50.

Inhalt.

Seite

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.
189. August Darapsky und Dietrich Hillers: Über das Hydrazid der Cyanessigsäure, Isonitrosocyanessigsäure und Nitrocyanessigsäure 297

Wilhelm Siegmund: Über Chinhydrone 342

Emil Grossmann: Über die Einwirkung der drei isomeren Aminophenole auf α-Naphtochinon 370

W. Meigen: Die katalytische Fetthärtung mittels Nickeloxyden . 390

Hugo Ditz: Die angebliche Bildung von Persilikat bei der Einwirkung von Luft auf Natriumsilikatlösungen 412

A. Frank: Über Verwertung der Küchenabfälle für Gewinnung von Trockenfutter und von Fett durch Ausnutzung der abgehenden Hitze der Gasanstalten, sowie anderer industrieller Betriebe 419

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Adresse der Redaktion:
Geheimrat Prof. Dr. Ernst von Meyer, Dresden, Lessingstr. 6.

Georg Westphal
Celle (Hannover)
Mechanisches Institut
(gegründet 1860)

Wagen und Gewichte
für
wissenschaftliche,
chemische und
technische Zwecke
in vorzüglicher Ausführung
und allen Preislagen

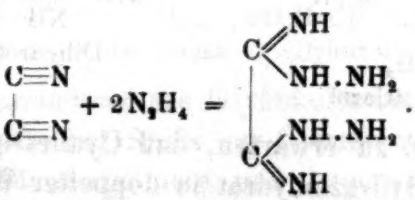
Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

139. Über das Hydrazid der Cyanessigsäure, Isonitrosocyanessigsäure und Nitrocyanessigsäure;

von

August Darapsky und Dietrich Hillers.[1])

Das Verhalten der Cyangruppe gegen Hydrazin hat zuerst Angeli[2]) näher untersucht; durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf eine wäßrige Lösung von Cyangas wurde ein schön krystallisierendes Additionsprodukt, $C_2H_6N_6$, erhalten, das mit Aldehyden und Ketonen energisch reagierte. Die gleiche Substanz wurde kurz darauf auch von Curtius und Dedichen[3]) dargestellt und Carbohydrazimin genannt; dasselbe entsteht durch Anlagerung von je 1 Mol. Hydrazin an die beiden Cyangruppen:



Curtius und Dedichen[4]) haben weiter gezeigt, daß auch die Nitrile, wenn auch erst bei höherer Temperatur, mit Hydrazinhydrat zu reagieren vermögen. Die so entstehenden Produkte wurden irrtümlicherweise zuerst als Hydrazicarbimine angesprochen; Pinner[5]) fand, daß dieselben zwei Wasserstoffatome weniger enthalten und identisch sind mit den von ihm auf anderem Wege dargestellten Iso-Dihydrotetrazinen, die

[1]) Dietrich Hillers, „Über das Hydrazid der Cyanessigsäure, Isonitrosocyanessigsäure und Nitrocyanessigsäure". Inaug.-Diss. Heidelberg 1911. Druck von M. Zöller.

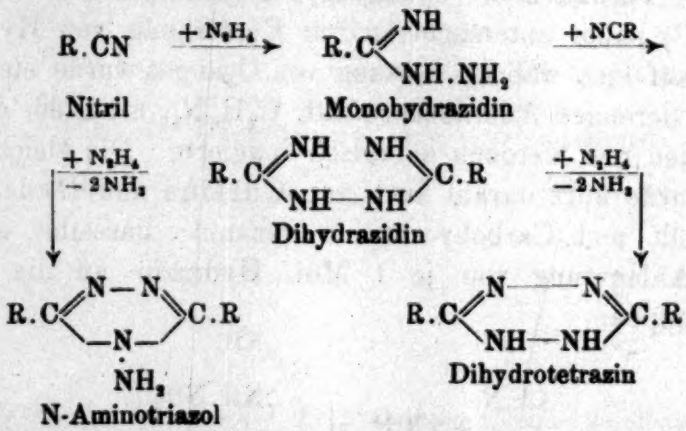
[2]) Gazz. chim. 23, II, 101 (1893).

[3]) Dies. Journ. [2] 50, 245 (1894); 52, 272 (1895).

[4]) Ebenda.

[5]) Ber. 27, 3274 Anm. 1 (1894).

neuerdings nach dem Vorgang von Bülow[1]) als N-Aminotriazole betrachtet werden. Wahrscheinlich findet auch hierbei zuerst eine Anlagerung von Hydrazin an die Cyangruppe statt; das so entstehende Monohydrazidin tritt dann mit einem weiteren Molekül Nitril zu einem Dihydrazidin (Hydrazicarbimin) zusammen, welch letzteres endlich mit einem weiteren Molekül Hydrazin unter Entwickelung von 2 Mol. Ammoniak das N-Aminotriazol liefert; daneben entstehen Spuren des isomeren sechsgliedrigen Dihydrotetrazins, das nach neuesten Beobachtungen von Curtius, Darapsky und Müller[2]) in manchen Fällen und besonders bei Anwendung von wasserfreiem Hydrazin ausschließlich erhalten wird:



Danach war zu erwarten, daß Cyanessigester als Nitrilsäureester mit Hydrazinhydrat in doppelter Weise in Reaktion treten könne, nämlich einmal mit der Carbäthoxylgruppe oder gleichzeitig auch, wie Cyan selbst oder die Nitrile, mit der Cyangruppe. v. Rothenburg[3]) hat gezeigt, daß die Reaktion in alkoholischer Lösung nur im ersteren Sinn verläuft unter Bildung von Cyanacethydrazid, $CN.CH_2.CO.NH.NH_2$.

Das Verhalten des Cyanacethydrazids gegen salpetrige Säure war seither noch nicht untersucht worden. Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf die konzentrierte wäßrige Lösung

---

[1]) Ber. 39, 2618, 4106 (1906); vgl. dazu Curtius, Darapsky u. Müller, Ber. 40, 1470 (1907); Stollé, dies. Journ. [2] 75, 94, 416 (1907); Busch, Ber. 40, 2093 (1907).

[2]) Ber. 48, 1614 (1915); vgl. auch K. A. Hofmann u. Ehrhart, Ber. 45, 2732 (1912).

[3]) Ber. 27, 685 (1894).

des salzsauren Hydrazids erhielten wir leicht das erwartete Cyanessigsäureazid, $CN.CH_2.CO.N_3$, ein schwach gelbliches, in Äther und auch in Wasser lösliches Öl, den ersten Vertreter aus der Reihe der Nitrilsäureazide. Das Azid wurde durch Umwandlung mittels Anilin in das auf anderem Wege bereits von Haller[1]) und Quenda[2]) dargestellte Cyanacetanilid charakterisiert.

Beim Erhitzen mit Alkohol lieferte Cyanessigsäureazid unter Stickstoffentwickelung das schön krystallisierende Cyanmethylurethan. Letzteres wurde durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Salzsäure unter Kohlensäureentwickelung und Abspaltung von Alkohol in ein Gemenge von Chlorammonium und salzsaurem Glykokoll übergeführt; bei dieser Hydrolyse dürfte als Zwischenprodukt Aminoacetonitril anzunehmen sein, das auf anderem Wege zuerst von Jay und Curtius[3]) dargestellt und von Klages[4]) näher untersucht wurde, das aber unter obigen Bedingungen sofort weiter zu Ammoniak und Glykokoll verseift wird:

$$\underset{\text{Cyanmethylurethan}}{CN.CH_2.NH.CO_2R} \xrightarrow[-CO_2,\ -ROH]{+H_2O} \underset{\text{Aminoacetonitril}}{CN.CH_2.NH_2}$$

$$\xrightarrow{+2H_2O} \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3}, \quad \underset{\text{Glykokoll}}{CO_2H.CH_2.NH_2}.$$

Für die Darstellung des Glykokolls kommt natürlich die Synthese mit Hilfe des Azids der Cyanessigsäure nicht in Betracht, da hierfür bequemere und kürzere Wege zu Gebote stehen. Dagegen dürfte die Methode unter Anwendung der leicht zugänglichen alkylierten Cyanessigester für die Gewinnung anderer α-Aminosäuren auch praktischen Wert besitzen.[5]) Ein verwandtes, durch besondere Einfachheit ausgezeichnetes Verfahren zur Darstellung von α-Aminosäuren hat neuerdings Curtius[6]) angegeben. Man geht danach von Malonsäure oder Alkylmalonsäuren aus, deren Esterkaliumsalze mit Hydrazin zunächst Hydrazidkaliumsalze liefern, welch letztere mit Nitrit

---

[1]) Compt. rend. 121, 189 (1895).

[2]) Chem. Centr. 1892, 1, S. 383. [3]) Ber. 27, 61 (1894).

[4]) Dies. Journ. [2] 65, 188 (1902).

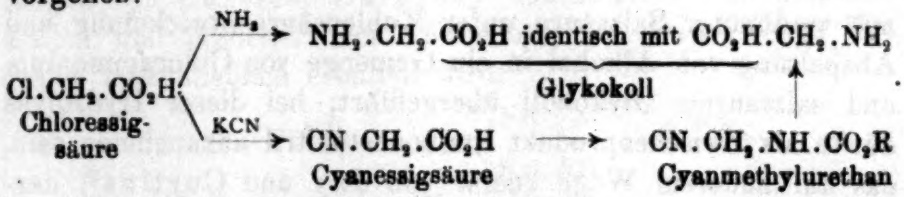
[5]) Versuche hierüber sind im chemischen Institut der städtischen Handels-Hochschule Cöln im Gange. Darapsky.

[6]) Dies. Journ. [2] 92, 78 (1915).

und Salzsäure direkt unter Entwickelung von Kohlensäure und Stickstoff in die Chlorhydrate der Aminosäuren übergehen.

Die Bildung von Glykokoll aus Cyanessigsäure besitzt noch nach anderer Richtung hin Interesse. Bekanntlich wird Aminoessigsäure gewöhnlich aus Chloressigsäure durch Umsetzung mit Ammoniak bereitet; da nun andererseits Chloressigsäure in ähnlicher Weise durch Einwirkung von Cyankalium Cyanessigsäure liefert, so muß aus letzterer nach der Azidreaktion gleichsam ein „umgedrehtes" Glykokoll hervorgehen:

$$\underset{\text{Chloressigsäure}}{Cl.CH_2.CO_2H} \begin{cases} \xrightarrow{NH_3} NH_2.CH_2.\underbrace{CO_2H \text{ identisch mit } CO_2H}_{\text{Glykokoll}}.CH_2.NH_2 \\ \xrightarrow{KCN} \underset{\text{Cyanessigsäure}}{CN.CH_2.CO_2H} \longrightarrow \underset{\text{Cyanmethylurethan}}{CN.CH_2.NH.CO_2R} \end{cases}$$



Die von uns gefundene Identität beider Glykokolle bildet somit einen direkten Beweis für die Gleichwertigkeit der beiden das Chloratom und die Carboxylgruppe tragenden Valenzen des Methankohlenstoffatoms der Essigsäure; bezeichnen wir diese beiden Valenzen mit α und β, und nennen wir die übrigen γ und δ, dann ist wegen der Identität des Glykokolls $NH_2(\alpha).CH_2.CO_2H(\beta)$ mit $CO_2H(\alpha).CH_2.NH_2(\beta)$ zunächst Valenz α gleichwertig Valenz β. Nun läßt sich weiter Cyanessigsäure durch Verseifung in Malonsäure,

$$CH_2 \begin{cases} CO_2H\ (\alpha) \\ CO_2H\ (\beta) \end{cases},$$

überführen, diese gibt mit Chlor Monochlormalonsäure, $CHCl(\gamma)(CO_2H)_2$, und letztere beim Erhitzen Monochloressigsäure, $CH_2Cl(\gamma).CO_2H$, die ihrerseits wiederum auf doppeltem Wege Glykokoll, $NH_2(\gamma).CH_2.CO_2H(\alpha)$ und $CO_2H(\gamma).CH_2.NH_2(\alpha)$, zu liefern vermag. Somit ist auch Valenz γ mit den Valenzen α und β gleichwertig. Endlich kann man aus Monochlormalonsäureester, $CHCl(\gamma)(CO_2R)_2$, einen Methantricarbonsäureester, $CH(\delta)(CO_2R)_3$, darstellen und in diesem auch das letzte Wasserstoffatom durch Chlor substituieren. Der so entstehende Ester, $CCl(\delta)(CO_2R)_3$, liefert durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung Monochloressigsäure, $CH_2Cl(\delta).CO_2H$, aus der sich nach obigem wiederum Glykokoll, $NH_2(\delta).CH_2.CO_2H(\alpha)$ und

$CO_2H(\delta).CH_2.NH_2(\alpha)$, bereiten läßt. Hieraus würde sich dann die Gleichwertigkeit auch der vierten und letzten Valenz δ mit den drei übrigen α, β und γ ergeben.

Von einer vollständigen experimentellen Durchführung dieses Beweises wurde abgesehen, weil schon vor längerer Zeit Henry[1]), von ähnlichen Überlegungen ausgehend, das Nitromethan und das Acetonitril auf vier verschiedenen Wegen darstellte und stets das gleiche Produkt erzielte. In neuerer Zeit ist zudem das Vertrauen in die Beweiskraft derartiger Umwandlungen durch den häufigen Wechsel in der Konfiguration optisch aktiver Verbindungen bei der sogenannten „Waldenschen Umkehrung" stark erschüttert worden. E. Fischer und Brieger[2]) haben darum neuestens den Beweis für die Gleichheit der vier Verbindungseinheiten des Kohlenstoffatoms unter Auswahl solcher Reaktionen in Angriff genommen, welche ohne Substitution am zentralen Kohlenstoff und bei niedriger Temperatur verlaufen.

Von Derivaten der Isonitrosocyanessigsäure sind bisher nur der Methyl- und Äthylester[3]), sowie das Amid[4]) und Anilid[5]) bekannt geworden. Unter diesen besitzt das Isonitrosocyanacetamid dadurch besonderes Interesse, daß es, wie Nef[6]) zuerst gezeigt hat, identisch ist mit der sogenannten Desoxyfulminursäure, einem Umwandlungsprodukt der Knallsäure.

Zur Gewinnung des Hydrazids der Isonitrosocyanessigsäure wurde Isonitrosocyanessigsäuremethylester in alkoholischer Lösung mit Hydrazinhydrat behandelt. In der Kälte entsteht so mit der berechneten Menge Hydrazin zunächst das gelbe Diammoniumsalz des Esters; dieses liefert durch weitere Einwirkung von Hydrazin bei kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad das in schönen, gelben Nadeln krystallisierende und in Wasser spielend lösliche Diammoniumsalz des Isonitrosocyanacethydrazids:

---

[1]) Bull. de l'acad. roy. de Belg. [3] 12, 644 (1886); 15, 333 (1888).

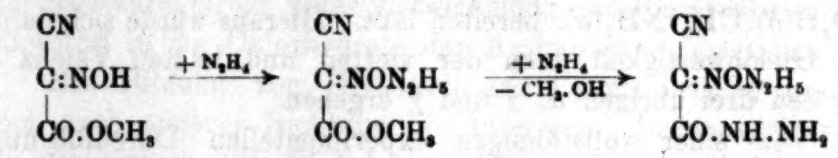
[2]) Ber. 48, 1519 (1915).

[3]) P. Th. Müller, Ann. chim. phys. [7] 1, 504, 507 (1894); Conrad u. Schulze, Ber. 42, 735 (1909).

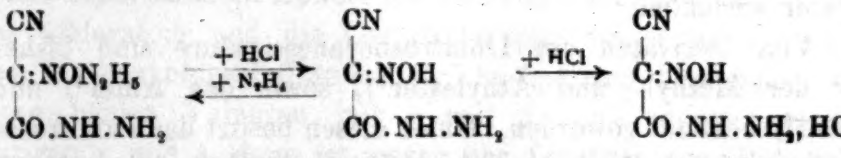
[4]) Nef, Ann. Chem. 280, 332 (1894); Conrad u. Schulze, Ber. 42, 738 (1909).

[5]) Dimroth u. Dienstbach, Ber. 41, 4070 (1908).

[6]) Ann. Chem. 280, 328 (1894).



Durch Zerlegung in konzentrierter wäßriger Lösung mit der berechneten Menge Salzsäure wurde das freie Isonitrosocyanacethydrazid in hellbraunen, silberglänzenden Blättchen erhalten; ein Überschuß an Salzsäure ist dabei sorgfältig zu vermeiden, da anderenfalls überhaupt keine Fällung eintritt. Isonitrosocyanacethydrazid besitzt nämlich infolge der gleichzeitigen Anwesenheit der sauren Isonitrosogruppe (:NOH) und des basischen Hydrazinrestes (.NH.NH_2) amphoteren Charakter; während es durch Einwirkung von Hydrazinhydrat wieder in das Diammoniumsalz zurückverwandelt wird, liefert es andererseits mit Salzsäure ein beständiges, in Wasser spielend lösliches Chlorhydrat:

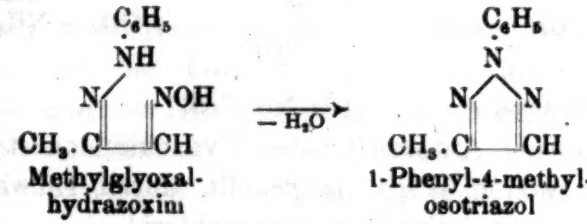


Beim Schütteln der wäßrigen Lösung des Diammoniumsalzes mit Benzaldehyd entsteht ein Gemenge von Benzalisonitrosocyanacethydrazid und von Benzaldazin, das durch Behandlung mit Äther leicht getrennt werden kann. Die gleiche Benzalverbindung wurde weiter aus dem freien Hydrazid und Benzaldehyd dargestellt. Sie wird aus alkalischer Lösung beim Ansäuern auch mit überschüssiger Säure unverändert wieder abgeschieden. Zur weiteren Charakterisierung wurde Isonitrosocyanacethydrazid in die gut krystallisierende Acetonverbindung übergeführt. Diese wurde durch Erwärmen des Diammoniumsalzes mit überschüssigem Aceton gewonnen; als Nebenprodukt bildete sich hierbei das flüssige Bisdimethylazimethylen.[1])

v. Pechmann[2]) hat vor längerer Zeit gezeigt, daß die Hydrazoxime oder Oximhydrazone, die sich von α-Diketoverbindungen ableiten, durch Wasserabspaltung mittels Essig-

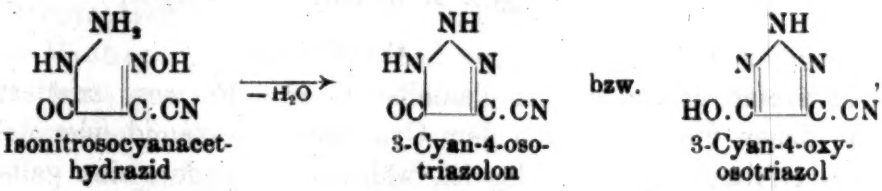
[1]) Curtius u. Thun, dies. Journ. [2] 44, 164 (1891).
[2]) Ann. Chem. 262, 270 (1891).

säureanhydrid ringförmige Verbindungen der Osotriazolgruppe liefern, z. B.:



Methylglyoxalhydrazoxim — 1-Phenyl-4-methylosotriazol

Versuche, in ähnlicher Weise aus Isonitrosocyanacethydrazid etwa das folgende Osotriazol zu erhalten,

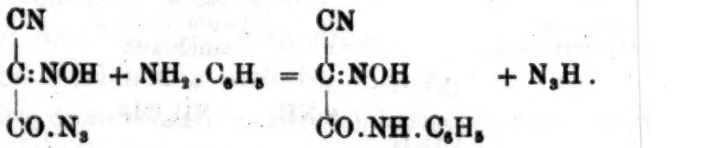


Isonitrosocyanacethydrazid — 3-Cyan-4-osotriazolon — 3-Cyan-4-oxyosotriazol

hatten nicht den gewünschten Erfolg.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Diammoniumsalz des Isonitrosocyanacethydrazids wurde Isonitrosocyanessigsäureazid dargestellt, eine feste Substanz, die beim Erhitzen mit schwachem Knall explodiert. Die Reaktion verläuft unter lebhafter Gasentwickelung, indem das abgespaltene Diammonium durch die salpetrige Säure in Stickstoffwasserstoffsäure übergeht, die zum Teil weiter zu Stickstoff, Stickoxydul und Wasser oxydiert wird.[1])

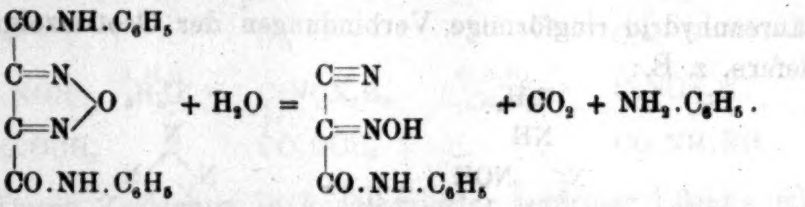
Zur Charakterisierung wurde das Azid mit Anilin in Isonitrosocyanacetanilid übergeführt:



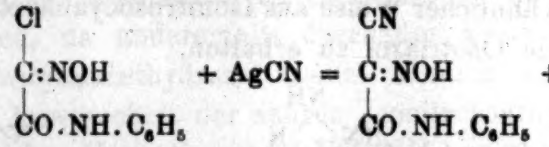
Letzteres erwies sich als identisch mit Cyanoximidoacetanilid, das Dimroth und Dienstbach[2]) zuerst durch Erwärmen von Furazandicarbonsäureanilid mit Alkalien unter Verseifung der einen Carbanilidgruppe und Abspaltung von Kohlensäure sowie unter gleichzeitiger Öffnung des Furazanringes erhielten:

---

[1]) Thiele, Ber. 41, 2808 (1908); Sommer, Ber. 48, 1834 (1915).
[2]) Ber. 41, 4070 (1908).

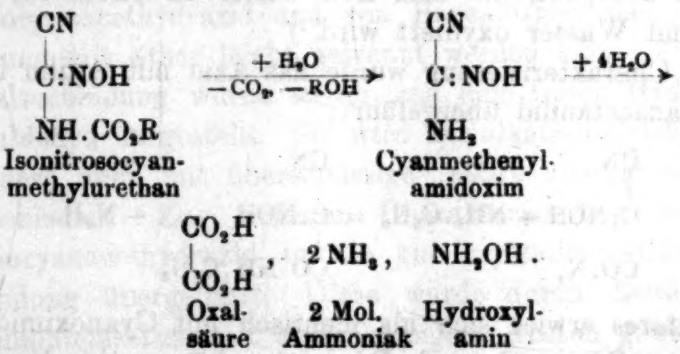


Die gleichen Autoren[1]) haben Cyanoximidoacetanilid noch auf einem zweiten Wege dargestellt, durch Einwirkung von Cyansilber auf Oxanilhydroxamsäurechlorid,



und weiter gefunden, daß dasselbe in zwei Formen existiert, von denen die eine gleich dem Cyanoximidoacetamid oder der Desoxyfulminursäure farblos ist, während die andere eine gelbe Farbe besitzt, welch letztere auch die Salze des Körpers aufweisen.

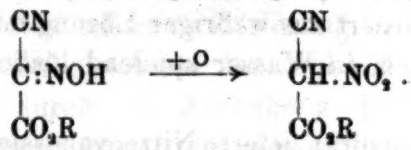
Durch Kochen mit Alkohol wurde Isonitrosocyanessigsäureazid unter Stickstoffentwickelung in Isonitrosocyanmethylurethan übergeführt. Dieses gab bei der Hydrolyse neben Kohlensäure und Alkohol durch weiteren Zerfall des wohl zunächst entstehenden Cyanmethenylamidoxims Oxalsäure, Ammoniak und Hydroxylamin:



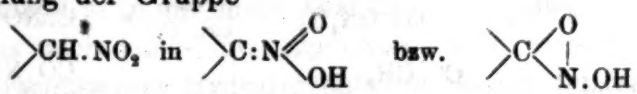
[1]) Ber. 41, 4070 (1908). [2]) Ber. 40, 1634 (1907).

[3]) Gazz. chim. 26, II, 17 (1896); Chem. Zeit. 20, 176 (1896); Thiele, Ber. 33, 666 (1900); W. Wislicenus u. Endres, Ber. 35, 1755 (1902).

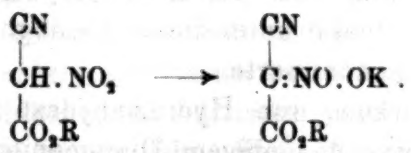
Methode — Einwirkung von Äthylnitrat bei Gegenwart von Natriumäthylat — zu nitrieren. Wie Conrad und Schulze[1]) gezeigt haben, wird Cyanessigester auf anderem Wege, nämlich durch Oxydation der Isonitrosoverbindung mittels Kaliumpermanganat, glatt in Nitrocyanessigester umgewandelt:



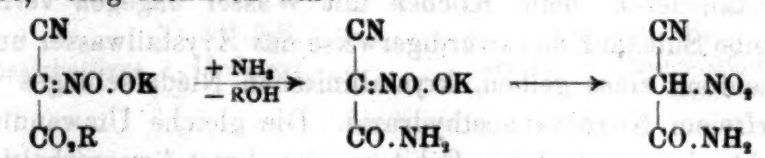
Conrad und Schulze erhielten so das Kaliumsalz des Nitrocyanessigsäureäthylesters, das entsprechend den zuerst von Michael[2]) entwickelten und von Nef[3]) eifrig verfochtenen Anschauungen über die Salzbildung der Nitroparaffine unter Umwandlung der Gruppe



von einem sauren Isonitrokörper, „*aci*-Nitrokörper" nach Hantzsch[4]) oder „Nitronsäure" nach Bamberger[5]), abzuleiten sein dürfte:



Kaliumnitrocyanessigester wurde dann weiter von den gleichen Autoren mittels Ammoniak in das Kaliumsalz des Nitrocyanacetamids übergeführt, das auch durch direkte Oxydation von Isonitrosocyanacetamid oder Desoxyfulminursäure entstand, und das bei der Umwandlung in das freie Nitrocyanacetamid eine Verbindung lieferte, die mit der sogenannten Fulminursäure, dem bekannten Umwandlungsprodukt der Knallsäure, völlig identisch war:



[1]) Ber. 42, 737 (1909).

[2]) Dies. Journ. [2] 37, 507 (1888); Ber. 29, 1796 Anm. (1896).

[3]) Ann. Chem. 270, 330 (1892); 280, 263, 290 (1894); Ber. 29, 1222 (1896).

[4]) Ber. 38, 998 (1905). [5]) Ber. 35, 54 (1902).

Wir gewannen nach dem gleichen Verfahren das seither noch nicht beschriebene Kaliumsalz des Nitrocyanessigsäuremethylesters; dieses wurde in das schwer lösliche Silbersalz übergeführt und letzteres mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Der so erhaltene freie Nitrocyanessigsäuremethylester, $CN.CH(NO_2).CO_2CH_3$, krystallisiert aus wäßriger Lösung mit 1 Mol. Wasser in seidenglänzenden, in Wasser spielend löslichen Nadeln vom Schmp. 76°.

Mit Hydrazinhydrat lieferte Nitrocyanessigsäuremethylester zunächst das entsprechende Diammoniumsalz, das durch weitere Einwirkung von Hydrazin in das Diammoniumsalz des Nitrocyanacethydrazids überging:

$$\begin{array}{l} CN \\ | \\ CH.NO_2 \\ | \\ CO_2CH_3 \end{array} \xrightarrow{+\,N_2H_4} \begin{array}{l} CN \\ | \\ C{:}NO.ON_2H_5 \\ | \\ CO_2CH_3 \end{array} \xrightarrow[-\,CH_3.OH]{+\,N_2H_4} \begin{array}{l} CN \\ | \\ C{:}NO.ON_2H_5 \\ | \\ CO.NH.NH_2 \end{array}.$$

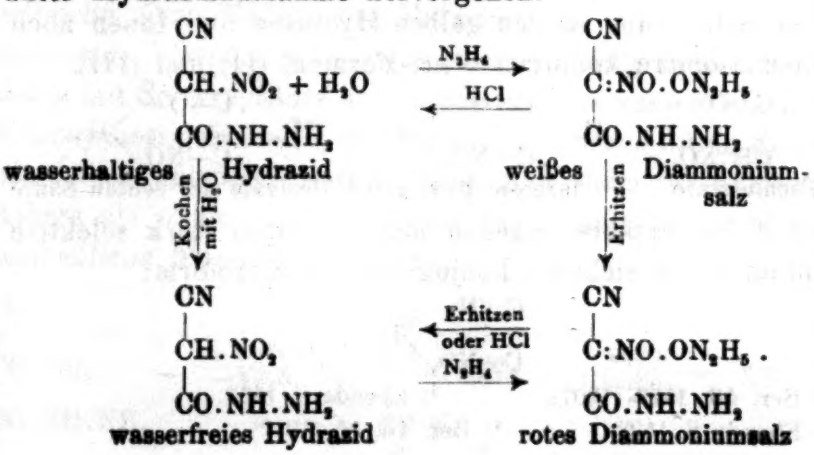
Letzteres spaltete beim Schütteln mit Benzaldehyd in verdünnter wäßriger Lösung 1 Mol. Hydrazin ab unter Bildung von Benzaldazin und von freiem Nitrocyanacethydrazid, das sich überraschenderweise unter diesen Bedingungen nicht weiter mit Benzaldehyd kondensierte.

Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Kaliumnitrocyanessigester wurde das obigem Diammoniumsalz des Nitrocyanacethydrazids entsprechende Kaliumsalz erhalten; dieses gab in wäßriger Lösung auf Zusatz von verdünnter Salzsäure einen dichten, aus feinen weißen Nadeln bestehenden Niederschlag des freien Hydrazids, das ebenso auch aus dem Diammoniumsalz des Hydrazids erhalten wurde. Das so gewonnene Nitrocyanacethydrazid enthält 1 Mol. Krystallwasser und läßt sich aus warmem Wasser bei raschem Abkühlen unverändert umkrystallisieren; beim Kochen mit Wasser dagegen verliert die weiße Substanz merkwürdigerweise das Krystallwasser unter Abscheidung eines gelben, krystallinischen Niederschlages von wasserfreiem Nitrocyanacethydrazid. Die gleiche Umwandlung vollzieht sich auch beim Erhitzen des krystallwasserhaltigen Hydrazids für sich auf 110—120°.

Nitrocyanacethydrazid hat ausgesprochen sauren Charakter; die stark acidifizierende Wirkung der Nitrogruppe hat die basischen Eigenschaften des Hydrazinrestes gänzlich aufgezehrt.

Hierdurch erklärt sich wohl auch die außerordentliche Beständigkeit des Hydrazids gegen Alkalien und Säuren; man kann die Verbindung stundenlang mit Natronlauge oder verdünnter Schwefelsäure kochen, ohne daß Hydrazin abgespalten wird, erst durch anhaltendes Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Rohre trat teilweise Zerlegung ein. Die anwesende Nitrogruppe schützt gleichsam das Molekül gegen die Hydrolyse, indem sie durch die Aufhebung der basischen Eigenschaften des Hydrazinrestes der einwirkenden Säure gewissermaßen den Angriffspunkt wegnimmt.

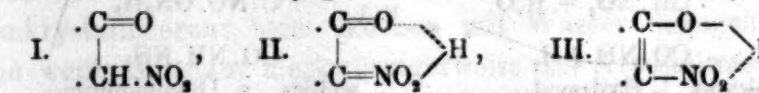
Äußerst bemerkenswert ist ferner der Unterschied im Verhalten des wasserhaltigen und des wasserfreien Nitrocyanacethydrazids bei der Salzbildung. Während ersteres durch Hydrazinhydrat in das weiße Diammoniumsalz zurückverwandelt wird, das nach dem obigen auch aus freiem Nitrocyanessigester mit überschüssigem Hydrazin entsteht, liefert letzteres hierbei ein davon verschiedenes, schön gelbrot gefärbtes Salz; beide Salze besitzen die gleiche Zusammensetzung $CN.C(:NO.ON_2H_5).CO.NH.NH_2$ und sind also miteinander isomer. Beim Erhitzen auf 120° geben beide Salze allmählich 1 Mol. Hydrazin ab unter Rückbildung des wasserfreien Hydrazids; das weiße Salz färbt sich dabei zuerst rot, indem es sich offenbar zunächst in das rote Salz verwandelt. Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung mit verdünnter Salzsäure dagegen liefert das weiße Salz das wasserhaltige, das rote aber das wasserfreie Hydrazid; es bilden sich somit hierbei unter Hydrazinabspaltung dieselben Verbindungen wieder zurück, aus denen die isomeren Salze unter Hydrazinaufnahme hervorgehen:



Auch das gut krystallisierende Ammoniumsalz wurde in zwei verschieden gefärbten, isomeren Formen erhalten; das wasserhaltige Hydrazid wurde durch Behandlung mit wäßrigem Ammoniak in ein beinahe farbloses, das wasserfreie Hydrazid dagegen in ein rotgelbes Salz von gleicher Zusammensetzung $CN.C(:NO.ONH_4).CO.NH.NH_2$ übergeführt.

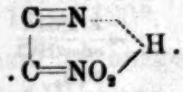
Endlich entstand bei längerem Erwärmen von Kaliumnitrocyanessigsäuremethylester mit Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade ein intensiv rot gefärbtes Produkt, das zwar nicht als solches analysiert wurde, das aber beim Ansäuern der wäßrigen Lösung mit verdünnter Salzsäure das wasserfreie Hydrazid lieferte. Das rote Produkt dürfte danach sehr wahrscheinlich als die isomere Form des weißen Nitrocyanacethydrazid-Kaliums anzusprechen sein.

Nitrocyanacethydrazid vermag somit zwei isomere Reihen von Salzen zu bilden: farblose oder *leuko*-Salze und farbige oder *chromo*-Salze. Es gleicht hierin den in neuerer Zeit von Hantzsch in bezug auf die Salzbildung ausführlich untersuchten Nitroketonen[1]) und Dinitroparaffinen.[2]) Zwar sind bisher von dem entsprechenden Amid, der sogenannten Fulminursäure, nur farblose Salze bekannt geworden, und ebenso liefert auch Nitromalonamid nur farblose Salze und Lösungen. Dagegen sind die Salze des Nitromalonsäureesters, wie Hantzsch[3]) gezeigt hat, in festem Zustande zwar farblos, die wäßrigen Lösungen aber gelb und werden mit steigender Temperatur noch dunkler. Nach neueren Untersuchungen von Hantzsch und Voigt[4]) über die Absorptionsspektren existieren vom Nitromalonsäureester neben der echten Nitroform (I) in den farblosen Salzen und in den gelben Hydraten und Ionen noch zwei valenzisomere konjugierte *aci*-Formen, (II) und (III),



Pseudosäure — farblose bzw. gelbe Derivate der echten Säure

von der Fulminursäure dagegen nur die durch stark selektive Absorption ausgezeichnete konjugierte *aci*-Nitroform:



[1]) Ber. 40, 1523 (1907). [2]) Ebenda S. 1533.
[3]) Ebenda S. 1528. [4]) Ber. 45, 85 (1912).

Herr Dr. Voigt hat den einen von uns vor längerer Zeit gebeten, die spektroskopische Untersuchung des Nitrocyanacethydrazids und seiner chromoisomeren Salze ihm zu überlassen und dabei nach freundlicher brieflicher Mitteilung vom 17. November 1913 sehr interessante Ergebnisse erhalten. Die Isomerie des Hydrazids steht in enger Beziehung zu der der Fulminursäure, stellt aber einen besonders komplizierten Fall dar. Näheres wird Herr Dr. Voigt nach Abschluß der Untersuchung beider Verbindungen an anderer Stelle berichten.

Wie bereits früher erwähnt, bildet sich beim Schütteln einer wäßrigen Lösung von Nitrocyanacethydrazid-Diammonium mit Benzaldehyd neben Benzaldazin das freie Hydrazid; dagegen gelingt die Kondensation leicht durch Einwirkung von Benzaldehyd auf eine wäßrige Lösung von Nitrocyanacethydrazid bei Gegenwart von verdünnter Salzsäure. Das so entstehende weiße Benzalnitrocyanacethydrazid, $CN.CH(NO_2).CO.NH.N{:}CH.C_6H_5$, verhält sich wie eine starke Säure und scheidet sich aus der alkalischen Lösung beim Ansäuern unverändert wieder aus. Beim Erhitzen mit Wasser zeigt es ein höchst eigentümliches Verhalten; schon beim gelinden Erwärmen damit tritt starker Benzaldehydgeruch auf, und bei kurzem Kochen wird die Verbindung quantitativ in Benzaldehyd und wasserfreies Nitrocyanacethydrazid gespalten. Die Hydrolyse vollzieht sich hierbei unter der katalytischen Einwirkung der von der Benzalverbindung selbst herrührenden H-Ionen.

In einer wäßrigen Lösung von Natriumnitrit löst sich Nitrocyanacethydrazid leicht auf zu einer gelbroten Flüssigkeit; beim Eindampfen im Vakuum hinterbleiben schwach gelbliche, feine Nadeln des Natriumsalzes des Nitrocyanessigsäureazids. Säuert man die wäßrige Lösung dieses Natriumsalzes mit Schwefelsäure an, so entsteht das wasserlösliche, freie Nitrocyanessigsäureazid, das der sauren Lösung durch Schütteln mit Äther entzogen werden kann und beim Verdunsten des Äthers als weiße, feste, strahlig krystallinische, an der Luft zerfließliche Masse zurückbleibt:

$$\begin{array}{l} CN \\ | \\ CH.NO_2 \\ | \\ CO.NH.NH_2 \end{array} \xrightarrow[-2H_2O]{+NaNO_2} \begin{array}{l} CN \\ | \\ C{:}NO.ONa \\ | \\ CO.N_3 \end{array} \xrightarrow[-NaHSO_4]{+H_2SO_4} \begin{array}{l} CN \\ | \\ CH.NO_2 \\ | \\ CO.N_3 \end{array}.$$

Das Natriumsalz des Azids wurde wegen seiner stark explosiven Eigenschaften nicht analysiert; das weniger explosive, freie Azid gab bei der Analyse Zahlen, die auf den Gehalt von 1 Mol. Krystallwasser schließen lassen. Mit Anilin lieferte Nitrocyanessigsäureazid unter Anlagerung einfach das entsprechende, in Wasser spielend lösliche Anilinsalz, das gleich dem Azid selbst ein Molekül Wasser zu enthalten scheint; auf die Azidgruppe wirkt hierbei das Anilin nicht unter Anilidbildung ein.

Beim Kochen des Nitrocyanessigsäureazids mit absolutem Alkohol trat lebhafte Stickstoffentwickelung auf; es gelang aber nicht, aus dem beim Eindampfen der gelbroten alkoholischen Lösung erhaltenen Rückstand durch Umkrystallisieren das erwartete Nitrocyanmethylurethan, $CN.CH(NO_2).NH.CO_2C_2H_5$, in reinem Zustand zu isolieren. Der Rückstand lieferte beim Kochen mit verdünnter Salzsäure am Rückflußkühler Kohlensäure; die salzsaure Lösung enthielt reichliche Mengen Chlorammonium und Blausäure. Die Bildung von Blausäure läßt darauf schließen, daß das zunächst unter Kohlensäureabspaltung entstehende Amin, $CN.CH(NO_2).NH_2$, sofort weiter hydrolysiert wird.

Eingehend untersucht wurde die Art dieses Zerfalls bei der Zersetzung des Nitrocyanessigsäureazids mit Wasser. Hierbei entwickelten sich keinerlei Stickstoffwasserstoffsäure, aber reichliche Mengen Stickstoff, Kohlensäure und Blausäure. Die erhaltene Menge Stickstoff war scheinbar größer, als dem erwarteten Austritt von 1 Mol. Stickstoff entspricht; die nähere Untersuchung ergab, daß das Gas beträchtliche Mengen Kohlenoxyd enthielt. Bei einer anderen Versuchsreihe wurde das Azid am absteigenden Kühler mit Wasser gekocht und einerseits die überdestillierende Blausäure als Cyansilber, andererseits die entwickelte Kohlensäure durch Absorption mit Natronkalk quantitativ bestimmt; dabei wurde gefunden, daß die Blausäure nicht als solche, sondern in Form ihres Ammonsalzes übergeht, und zwar wurde ungefähr die Hälfte der für die Abspaltung von 1 Mol. Blausäure berechneten Menge erhalten, die Menge der gebildeten Kohlensäure war umgekehrt größer, als dem Austritt von 1 Mol. entspricht. Die rückständige, gelbrote Lösung hinterließ nach dem Abfiltrieren

von Spuren einer ausgeschiedenen schwer löslichen Substanz beim Eindampfen im Vakuum eine klebrige, hygroskopische Masse, deren Gewicht ungefähr $^1/_4$ von dem des angewandten Azids betrug. Die wäßrige neutral reagierende Lösung dieses Rückstandes gab mit Natronlauge schon in Kälte Ammoniak, enthielt also Ammonsalz. Die Flüssigkeit nahm dabei eine dunkelrote Färbung an, die beim Ansäuern einem schönen Hellgelb Platz machte; beim Kochen der verdünnten schwefelsauren Lösung gingen weder Blausäure noch Ameisensäure über.

Ein vollkommen klares Bild über den Verlauf der Zersetzung läßt sich aus diesen Beobachtungen nicht gewinnen; sehr wahrscheinlich spielen sich dabei mehrere Reaktionen nebeneinander ab. Das Azid dürfte mit Wasser unter Stickstoffentwickelung zunächst eine unbeständige Carbaminsäure liefern, die sofort unter Austritt von Kohlensäure in das entsprechende Amin übergeht:

$$\begin{array}{l} CN \\ | \\ CH.NO_2 \\ | \\ CO.N_3 \end{array} \xrightarrow[-N_2]{+H_2O} \begin{array}{l} CN \\ | \\ CH.NO_2 \\ | \\ NH.CO_2H \end{array} \xrightarrow{-CO_2} \begin{array}{l} CN \\ | \\ CH.NO_2 \\ | \\ NH_2 \end{array}.$$

Dieses Amin enthält neben der positiven Aminogruppe an demselben Kohlenstoffatom zwei stark negative Radikale, eine Cyan- und eine Nitrogruppe; eine derartige Anhäufung entgegengesetzter Radikale ist aber bekanntlich sehr labil. Das Amin wird somit sofort unter Wasseraufnahme weiter gespalten, indem die Aminogruppe als Ammoniak, die Cyan- und die Nitrogruppe bezüglich als Blausäure und salpetrige Säure von dem mittleren Kohlenstoffatom sich ablösen, wodurch dieses in Ameisensäure übergeht:

$$\underset{\text{Amin}}{CN.CH(NO_2).NH_2} \xrightarrow{+2H_2O} \underset{\substack{\text{Blau-}\\\text{säure}}}{CNH}, \quad \underset{\substack{\text{Ameisen-}\\\text{säure}}}{HCO_2H}, \quad \underset{\substack{\text{salpetrige}\\\text{Säure}}}{HNO_2}, \quad \underset{\substack{\text{Am-}\\\text{moniak}}}{NH_3}.$$

Letztere wird wiederum nicht als solche, sondern in Form ihres Anhydrids, des Kohlenoxyds, erhalten, teilweise aber auch durch die salpetrige Säure zu Kohlensäure oxydiert, während die Blausäure zusammen mit dem gebildeten Ammoniak als Ammonsalz sich verflüchtigt.

Die im folgenden näher beschriebenen Hydrazide der Cyanessigsäure, Isonitrosocyanessigsäure und Nitrocyanessigsäure bilden ihren basischen Eigenschaften nach eine absteigende, dem sauren Charakter nach eine aufsteigende Reihe.

Was zunächst die basischen Eigenschaften betrifft, so kommen dieselben bei den Hydraziden der Cyan- und Isonitrosocyanessigsäure vor allem in der leichten Bildung beständiger Chlorhydrate zum Ausdruck; demgegenüber vermag Nitrocyanessigsäure kein salzsaures Salz mehr zu liefern.

Daß das Cyanacethydrazid[1]) auch saure Eigenschaften besitzt, war seither nicht bekannt; wie wir fanden, löst sich dasselbe in Natronlauge leichter als in Wasser, ferner wird die in Wasser unlösliche Benzalverbindung von Alkalien spielend aufgenommen und aus dieser Lösung durch Säuren unverändert wieder abgeschieden. Der schwach saure Charakter beruht in diesem Falle auf der vorhandenen „sauren Methylengruppe". Derselbe erfährt durch den Eintritt der Isonitrosogruppe beträchtliche Steigerung; während Cyanacethydrazid mit Hydrazinhydrat nicht mehr unter Salzbildung reagiert, liefert Isonitrosocyanacethydrazid damit ein wohl charakterisiertes Diammoniumsalz. Mit dem Ersatz der Nitroso- durch die Nitrogruppe nimmt der saure Charakter auf Kosten der basischen Eigenschaften derart zu, daß letztere gänzlich verloren gehen. Besonders charakteristisch in dieser Hinsicht ist ein Vergleich der drei Azide in bezug auf ihr Verhalten gegen das schwach basische Anilin; die Azide der Cyan- und Isonitrosocyanessigsäure werden dabei in die Anilide übergeführt, Nitrocyanessigsäureazid dagegen unter Erhaltung der Azidgruppe in sein Anilinsalz umgewandelt.

Für die sorgfältige Ausführung mehrerer ergänzender Versuche sagen wir auch an dieser Stelle Herrn Dr. Carl Eyer besten Dank.

[1]) v. Rothenburg, Ber. 27, 687 (1894).

Experimentelles.

I. Das Hydrazid der Cyanessigsäure.

Cyanacet-hydrazid, $CN.CH_2.CO.NH.NH_2$.

Zur Darstellung verfuhren wir nach den Angaben von v. Rothenburg[1]), nur gingen wir dabei statt von dem Äthyl- von dem Methylester aus.

99 g Cyanessigsäuremethylester (1000 MM.)[2]), der von Kahlbaum bezogen war, wurden in der fünffachen Menge absoluten Alkohols gelöst, mit 60 g Hydrazinhydrat (1200 MM.) versetzt und die Mischung 1 Stunde lang auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht; beim Erkalten schied sich reines Cyanacethydrazid ab vom Schmp. 114,5—115° und den übrigen angegebenen Eigenschaften in zentimetergroßen, herrlich ausgebildeten, farblosen Prismen und fast quantitativer Ausbeute.

Salzsaures Cyanacet-hydrazid. 25 g Cyanacethydrazid (250 MM.) wurden in der zehnfachen Menge warmem absoluten Alkohol gelöst und überschüssige ätherische Salzsäure hinzugefügt; dabei entstand sofort ein weißer, feinkrystallinischer Niederschlag. Dieser wurde nach halbstündigem Stehen der Mischung in Eiswasser abgesaugt, zuerst mit absolutem Alkohol, dann mit Äther ausgewaschen und im Vakuum über Kali und Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute: 28 g entsprechend 83%. Das Salz ist in kaltem Wasser spielend löslich und schmilzt bei 145°.

0,1630 g gaben 44,6 ccm N bei 14° und 739 mm.
0,2006 g gaben 0,2115 g AgCl.

Berechnet für $C_3H_6ON_2Cl$ (135,5):		Gefunden:
N	31,00	31,13 %
Cl	26,20	26,08 „ .

Cyanessigsäure-azid, $CN.CH_2.CO.N_3$.

Eine Lösung von 6,8 g salzsaurem Cyanacethydrazid (50 MM.) in 10 ccm Wasser wurde mit 20 ccm Äther überschichtet und unter guter Kühlung in einer Kältemischung nach und nach 3,45 g Natriumnitrit (50 MM.) in konzentrierter

[1]) Ber. 27, 687 (1894).
[2]) MM. = Milligramm-Molekulargewicht oder Millimol.

wäßriger Lösung hinzugegeben; dabei trat lebhafte Gasentwickelung ein. Der Äther wurde darauf im Scheidetrichter von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt und letztere noch zweimal mit frischem Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden durch ein trockenes Filter filtriert. Beim Verdunsten des Äthers im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur hinterblieb Cyanessigsäureazid als schwach gelbliches, leicht explosives Öl von äußerst stechendem Geruch.

Umwandlung in Cyanacet-anilid. Die ätherische Lösung des Azids wurde mit überschüssigem Anilin versetzt; nach kurzem Stehen schied sich plötzlich unter heftigem Aufkochen ein fester, weißer Niederschlag ab. Dieser krystallisierte aus warmem Alkohol beim Erkalten in weißen Blättchen, die bei 198,5—200° schmolzen. Die Verbindung erwies sich als identisch mit Cyanacetanilid, das auf anderem Wege bereits von Haller[1]) und Quenda[2]) dargestellt worden ist.

Cyanmethyl-urethan, $CN.CH_2.NH.CO_2C_2H_5$.

Das nach dem obigen aus 6,8 g salzsaurem Cyanacethydrazid (50 MM.) erhaltene Cyanessigsäureazid wurde in 34 ccm absolutem Alkohol gelöst und die alkoholische Lösung am Rückflußkühler auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Die anfangs äußerst lebhafte Stickstoffentwickelung war nach einstündigem Kochen so gut wie beendet. Die hellbraune alkoholische Lösung wurde darauf zuerst unter gewöhnlichem Druck bis zur Hälfte abdestilliert und schließlich im Vakuumexsiccator über konzentrierter Schwefelsäure völlig eingedunstet. Das zurückbleibende Öl erstarrte allmählich zu einer schwach bräunlichen, strahlig krystallinischen Masse. Letztere wurde auf Ton abgepreßt und aus viel siedendem Ligroin umkrystallisiert; aus der wieder erkalteten Lösung schieden sich beim Stehen weiße, äußerst leichte, seidenglänzende Nadeln ab, während die Mutterlauge beim langsamen Verdunsten eine weitere Menge der gleichen Substanz lieferte in herrlich ausgebildeten, zentimeterlangen, dünnen Prismen. Zur Analyse wurde die Verbindung im Vakuum über Paraffin getrocknet.

---

[1]) Compt. rend. 121, 189 (1895).
[2]) Chem. Centr. 1892, I, S. 883.

0,1657 g gaben 0,2840 g CO_2 und 0,0946 g H_2O.
0,1259 g gaben 24,2 ccm N bei 11° und 736 mm.

Berechnet für $C_5H_8O_2N_2$ (128):		Gefunden:
C	46,87	46,74 %
H	6,25	6,38 „
N	21,88	22,07 „ .

Cyanmethylurethan schmilzt bei 145° und ist in Alkohol schon in der Kälte äußerst leicht löslich; von warmem Ligroin wird die Substanz ziemlich schwer aufgenommen, scheidet sich aber beim Erkalten größtenteils wieder ab.

Hydrolyse von Cyanmethyl-urethan.
(Bildung von Ammoniak und Glykokoll.)

18 g Cyanmethylurethan (Rohprodukt; 17,92 g entsprechen 140 MM.) wurden mit 250 ccm verdünnter 20prozent. Salzsäure (1400 MM. HCl) längere Zeit am Rückflußkühler gekocht. Nach 24stündigem Kochen war die Kohlensäureentwickelung so gut wie beendet. Die salzsaure Lösung wurde auf dem Wasserbad zur Trockne eingedamft und der weiße, krystallinische Rückstand durch längeres Stehen im Vakuum über Kali und Schwefelsäure von den letzten Spuren Salzsäure und Wasser befreit; seine Menge betrug 18 g.

Eine Probe des Rückstandes zeigte beim Übergießen mit Natronlauge schon in der Kälte deutlichen Geruch nach Ammoniak. Der Rückstand enthielt somit Chlorammonium. Zum Nachweis des außerdem darin vorhandenen salzsauren Glykokolls wurde das gesamte Produkt mit einer Mischung von 30 ccm kalt gesättigter absolut-alkoholischer Salzsäure und dem gleichen Volumen absoluten Alkohols 1 Stunde lang auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht und der ungelöst bleibendende Anteil heiß filtriert. Letzterer sublimierte beim Erhitzen unzersetzt und besaß alle Eigenschaften von reinem Salmiak. Das Filtrat erstarrte beim Erkalten zu einer dichten Masse weißer, seidenglänzender Nadeln; durch Eindengen der Mutterlauge im Vakuum wurde eine weitere Menge der gleichen Substanz gewonnen. Die Gesamtausbeute betrug 7,4 g, entsprechend 38%. Die erhaltene Verbindung erwies sich als völlig identisch mit auf anderem Wege dargestelltem Glykokolläthylesterchlorhydrat[1]). Die Substanz zeigte

[1]) Curtius, dies. Journ. [2] 37, 160 (1888).

den angegebenen Schmp. 144°. Zur Analyse wurde dieselbe nochmals aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1278 g gaben 11,7 ccm N bei 19° und 740 mm.

Berechnet für $C_4H_{10}O_2NCl$ (139,5):		Gefunden:
N	10,04	10,20 %.

Zur weiteren Charakterisierung wurde der gewonnene salzsaure Glykokolläthylester in Diazoessigsäureäthylester[1]) übergeführt und aus letzterem Bisdiazoessigsäure (N-Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarbonsäure)[2]) (Schmp. 156° unter lebhafter Zersetzung) dargestellt. Diese endlich färbte sich beim Betupfen mit konzentrierter Salpetersäure sofort rot infolge Oxydation zu 1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbonsäure und lieferte beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Entwickelung von Kohlensäure nach dem Erkalten derbe, glasglänzende Prismen von Hydrazinsulfat vom Schmelzpunkt 254°.

II. Das Hydrazid der Isonitrosocyanessigsäure.

Diammoniumsalz des Isonitroso-cyanessigsäuremethylesters, $CN.C(:NON_2H_5).CO_2CH_3$.

1,28 g Isonitrosocyanessigsäuremethylester (10 MM.) vom Schmp. 123°, der aus Cyanessigsäuremethylester nach der Vorschrift von Conrad und Schulze[3]) dargestellt war, wurden in der doppelten Gewichtsmenge absolutem Alkohol gelöst; auf Zusatz der berechneten Menge Hydrazinhydrat (0,5 g = 10 MM.) fiel das Diammoniumsalz als gelber, krystallinischer Niederschlag aus. Letzterer wurde nach kurzem Stehen abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Salz ist in Wasser spielend löslich, unlöslich in Äther, sehr schwer in kaltem absolutem Alkohol, leichter beim Erwärmen. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen sintert es bereits bei 78° zusammen, zersetzt sich aber völlig erst gegen 100°. Das Rohprodukt lieferte bei der Analyse nachstehende Zahlen:

[1]) Curtius, dies. Journ. [2] 38, 396 (1888).

[2]) Curtius u. Lang, dies. Journ. [2] 38, 531 (1888); Curtius, Darapsky u. Müller, Ber. 41, 3161 (1908).

[3]) Ber. 42, 736 (1909).

0,1558 g gaben 48 ccm N bei 18° und 754 mm.

Berechnet für $C_4H_8O_2N_4$ (160):		Gefunden:
N	35,00	35,14 % .

Die wäßrige Lösung der Substanz gab beim Schütteln mit Benzaldehyd einen gelben, flockigen Niederschlag; dieser war in Äther klar löslich und bestand somit aus reinem Benzaldazin.

Diammoniumsalz des Isonitroso-cyanacet-hydrazids, $CN.C(:NON_2H_5).CO.NH.NH_2$.

2,4 g Diammoniumsalz des Isonitrosoesters (15 MM.) wurden mit 10 ccm absolutem Alkohol versetzt, 0,75 g Hydrazinhydrat (15 MM.) zugefügt und das Gemisch kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der entstandene gelbe Niederschlag abfiltriert, mit absolutem Alkohol und Äther ausgewaschen und aus heißem verdünntem Alkohol umkrystallisiert; beim Abkühlen schied sich das Diammoniumsalz des Isonitrosocyanacethydrazids aus in Form schöner, gelber Nadeln vom Zersetzungspunkt 135°.

0,2150 g gaben 0,1766 g CO_2 und 0,0976 g H_2O.
0,1089 g gaben 49,8 ccm N bei 18° und 758 mm.

Berechnet für $C_3H_8O_2N_6$ (160):		Gefunden:
C	22,50	22,40 %
H	5,00	5,08 „
N	52,50	52,44 „ .

Das Salz gibt in wäßriger Lösung mit Eisenvitriol eine tiefe Violettfärbung, die auf Zusatz von Natronlauge bestehen bleibt. Dieses Verhalten erinnert an eine ähnliche Reaktion des Natriumsalzes des Isonitrosocyanacetamids (desoxyfulminursaures Natrium); die wäßrige Lösung des letzteren färbt sich nämlich nach Conrad und Schulze[1]) mit Eisenvitriol zunächst rot, auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Natronlauge entsteht ein tief blauer Niederschlag, der sich in viel Wasser mit intensiv königsblauer Farbe löst.

Silbersalz. 4,8 g obigen Diammoniumsalzes (30 MM.) wurden in Wasser gelöst und mit einer wäßrigen Lösung von etwas weniger als der berechneten Menge Silbernitrat (5 g) versetzt; dabei schied sich ein dicker, brauner Niederschlag

[1]) Ber. 42, 738 (1909).

aus, der abgesaugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde; die Ausbeute betrug 7 g und war somit quantitativ. Das Silbersalz zersetzt sich mit Wasser schon bei gelindem Erwärmen sehr schnell unter Schwarzfärbung.

0,3300 g gaben beim Glühen 0,1527 g Ag.

Berechnet für $C_3H_3O_2N_4Ag$ (235):		Gefunden:
Ag	45,96	46,27 %.

Das Bleisalz wurde in gleicher Weise durch Fällung von 4,8 g Diammoniumsalz (30 MM.) mit 5,68 g Bleiacetat (15 MM.) in wäßriger Lösung als schwer löslicher Niederschlag von hellbrauner Farbe erhalten.

Isonitroso-cyanacet-hydrazid, $CN.C(:NOH).CO.NH.NH_2$.

Versuche, das freie Isonitrosocyanacethydrazid durch Zerlegung des Silbersalzes mittels Schwefelwasserstoff darzustellen, führten zu keinem Ergebnis; auch aus dem beständigeren Bleisalz gelang es auf diesem Wege nicht, das reine Hydrazid zu erhalten. Letzteres wurde aber leicht aus dem ursprünglichen Diammoniumsalz folgendermaßen gewonnen:

1,6 g Diammoniumsalz (10 MM.) wurden in konzentrierter wäßriger Lösung unter Kühlung mit Eis mit der berechneten Menge konzentrierter Salzsäure versetzt; dabei fiel ein hell lachsfarbiger, aus glänzenden Blättchen bestehender Niederschlag aus. Dieser wurde abgesaugt und mehrere Mal mit absolutem Alkohol ausgewaschen; seine Menge betrug 1 g, entsprechend 60%. Zur Analyse wurde die Substanz aus heißem absolutem Alkohol umkrystallisiert; beim Erkalten schieden sich bräunliche, glänzende Blättchen ab, die scharf bei 166° unter lebhafter Zersetzung schmolzen.

0,1858 g gaben 0,1940 g CO_2 und 0,0436 g H_2O.
0,0853 g gaben 33 ccm N bei 19° und 752 mm.

Berechnet für $C_3H_4O_2N_4$ (128):		Gefunden:
C	28,12	28,48 %
H	3,13	2,63 „
N	43,75	43,80 „ .

1,28 g Hydrazid (10 MM.) wurden in warmem absolutem Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Hydrazinhydrat (0,5 g) kurze Zeit auf dem Wasserbad erhitzt; die so

erhaltene gelbe Substanz besaß alle Eigenschaften des ursprünglichen Diammoniumsalzes. Das Rohprodukt zeigte den Schmp. 132°; durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurden schöne, gelbe Nadeln erhalten, die nunmehr scharf bei 135° schmolzen.

Salzsaures Isonitroso-cyanacet-hydrazid. 1,28 g Hydrazid (10 MM.) wurden in 5 ccm Wasser suspendiert und unter guter Kühlung im Kältegemisch Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Die Substanz löste sich dabei zunächst auf, alsdann schied sich das salzsaure Hydrazid als hellgelber, krystallinischer Niederschlag ab. Letzterer wurde auf einem gehärteten Filter abgesaugt und im Vakuum über Kali getrocknet. Ausbeute: 0,9 g, entsprechend 55 %.

0,0940 g gaben 28,1 ccm N bei 18° und 753 mm.
0,1567 g gaben nach Carius 0,1369 g AgCl.

Berechnet für $C_3H_5O_2N_4Cl$ (164,5):		Gefunden:
N	34,15	34,05 %
Cl	21,62	21,60 „ .

Das Salz ist in Wasser sowie in Alkohol schon in der Kälte spielend löslich, in Äther dagegen fast unlöslich. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen färbt sich die Substanz zunächst rot, dann allmählich dunkel und zersetzt sich plötzlich bei 204°.

Benzal-isonitroso-cyanacet-hydrazid,
$CN.C(:NOH).CO.NH.N:CH.C_6H_5$.

a) Aus Isonitroso-cyanacet-hydrazid-Diammonium.

Eine Lösung von 1,6 g Diammoniumsalz (10 MM.) in 32 ccm Wasser wurde unter Schütteln tropfenweise mit 3,18 g Benzaldehyd (30 MM.) versetzt. Das ausgeschiedene, gelbe Produkt wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, im Vakuum getrocknet und mit Äther ausgezogen. Beim Eindunsten der ätherischen Lösung hinterblieb Benzaldazin, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den angegebenen Schmp. 93° zeigte. Der in Äther unlösliche Rückstand wurde in warmem verdünntem Alkohol gelöst; beim Erkalten schied sich reines Benzalisonitrosocyanacethydrazid aus in weißlich gelben, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Zersetzungspunkt 148°.

0,1481 g gaben 0,3020 g CO_2 und 0,0540 g H_2O.
0,1079 g gaben 25,2 ccm N bei 23° und 757 mm.

Berechnet für $C_{10}H_8O_2N_4$ (216):		Gefunden:
C	55,56	55,61 %
H	3,70	4,08 „
N	25,93	26,08 „ .

Die Substanz wird von verdünnten Alkalien spielend aufgenommen und scheidet sich beim Ansäuern der gelben alkalischen Lösung als hellgelber, voluminöser Niederschlag unverändert wieder ab.

b) Aus Isonitroso-cyanacet-hydrazid.

Das Hydrazid wurde in Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Benzaldehyd geschüttelt; der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen schwach gelben Blättchen waren dem Aussehen nach von den nach a) dargestellten Nadeln verschieden, zeigten aber gleichen Zersetzungspunkt (148°) und gleiche Zusammensetzung.

0,0539 g gaben 12,3 ccm N bei 16° und 748 mm.

Berechnet für $C_{10}H_8O_2N_4$ (216):		Gefunden:
N	25,93	26,03 % .

Aceton-isonitroso-cyanacet-hydrazid,
$CN.C(:NOH).CO.NH.N:C(CH_3)_2$.

Isonitrosocyanacethydrazid-Diammonium wurde mit überschüssigem Aceton versetzt. Unter lebhafter Erwärmung löste sich das Salz zunächst auf; nach einiger Zeit schieden sich hellgelbe, körnige Krystalle aus. Diese wurden abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt schmolz bei 205° und wurde direkt der Analyse unterworfen.

0,1204 g gaben 0,1895 g CO_2 und 0,0524 g H_2O.
0,1484 g gaben 43,5 ccm N bei 15° und 740 mm.

Berechnet für $C_6H_8O_2N_4$ (168):		Gefunden:
C	42,86	42,93 %
H	4,76	4,87 „
N	33,33	33,24 „ .

Das Filtrat hinterließ beim Eindunsten einen gelben, öligen Rückstand von eigentümlich scharfem, an Coniin erinnernden Geruch; derselbe enthielt jedenfalls Bisdimethylazimethy-

len[1]), das durch Einwirkung von Aceton auf das Diammonium des angewandten Hydrazinsalzes entstanden war.

Acetonisonitrosocyanacethydrazid läßt sich aus viel kochendem Alkohol oder Aceton unzersetzt umkrystallisieren; die so erhaltenen gelben, kompakten Krystalle zeigten unter dem Mikroskop prismatische Form und besaßen den gleichen Schmelzpunkt 205° wie das Rohprodukt.

Isonitroso-cyanessigsäure-azid, $CN.C(:NOH).CO.N_3$.

3,2 g Diammoniumsalz des Isonitrosocyanacethydrazids (20 MM.) wurden in wenig Wasser gelöst, mit einer gleichfalls konzentrierten Lösung von 2,8 g Natriumnitrit (40 MM.) vermischt, mit Äther überschichtet und unter guter Kühlung in einer Kältemischung und fortwährendem Umschütteln allmählich 7,3 ccm verdünnte Salzsäure vom spez. Gewicht 1,10 (40 MM. HCl) hinzugefügt. Jeder einfallende Tropfen Salzsäure erzeugte stürmische Stickstoffentwickelung. Die gelbe ätherische Lösung wurde im Scheidetrichter von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt und letztere nochmals mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden durch ein trockenes Filter filtriert und im Vakuumexsiccator in einer geräumigen Schale eingedunstet. Das zunächst entstehende Öl erstarrte rasch zu einer schwach gelben, strahlig krystallinischen Masse. Die Ausbeute an Azid betrug 2,2 g, entsprechend 79% der Theorie. Das Rohprodukt lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0,0851 g gaben 36,6 ccm N bei 21° und 740 mm.

Berechnet für $C_3HO_2N_5$ (139):	Gefunden:
N 50,36	47,37 %.

Isonitrosocyanessigsäureazid ist in Äther, Alkohol und Aceton leicht löslich; auf dem Spatel erhitzt, explodiert es mit schwachem Knall. Beim Erwärmen mit Natronlauge wird Stickstoffnatrium abgespalten.

Umwandlung in Isonitroso-cyanacet-anilid. Die ätherische Lösung von 1,4 g Isonitrosocyanessigsäureazid (10 MM.) wurde mit 0,9 g frisch destilliertem Anilin vermischt. Nach zweitägigem Stehen wurde der ausgeschiedene krystal-

[1]) Curtius u. Thun, dies. Journ. [2] 44, 164 (1891).

linische Körper abgesaugt, mit Äther gewaschen und in heißem Wasser gelöst; beim Erkalten der wäßrigen Lösung fielen rein gelbe Prismen aus. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1135 g gaben 22,4 ccm N bei 19° und 756 mm.

Berechnet für $C_9H_7O_2N_5$ (189):		Gefunden:
N	22,22	22,46 %.

Die Verbindung schmolz bei 218—220° unter Gasentwickelung und zeigte auch alle übrigen Eigenschaften des zuerst von Dimroth und Dienstbach[1]) auf anderem Wege dargestellten Cyanoximidoacetanilids.

Isonitroso-cyanmethyl-urethan, $CN.C(:NOH).NH.CO_2C_2H_5$.

Isonitrosocyanessigsäureazid wurde mit absolutem Alkohol bis zum Aufhören der Stickstoffentwickelung am Rückflußkühler gekocht, die gelbe alkoholische Lösung auf dem Wasserbad stark eingeengt und sodann im Vakuum über Schwefelsäure völlig eingedampft. Der Rückstand erstarrte beinahe völlig zu einer hellgrauen, krystallinischen Masse. Durch Umkrystallisieren aus wenig warmem Benzol wurden weiße, körnige Krystalle erhalten, die bei 96—97° schmolzen und zur Analyse im Vakuum über Paraffin getrocknet wurden.

0,1497 g gaben 0,2108 g CO_2 und 0,0622 g H_2O.
0,1290 g gaben 31,6 ccm N bei 25° und 750 mm.

Berechnet für $C_5H_7O_3N_3$ (157):		Gefunden:
C	38,22	38,40 %
H	4,46	4,65 „
N	26,75	26,82 „ .

Das Urethan ist spielend löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in warmem Benzol, unlöslich in Ligroin.

Hydrolyse von Isonitroso-cyanmethyl-urethan.

(Bildung von Ammoniak, Hydroxylamin und Oxalsäure).

Isonitrosocyanmethylurethan (Rohprodukt) wurde mit konzentrierter Salzsäure so lange unter Rückfluß gekocht, als noch Kohlensäureentwickelung stattfand. Sodann wurde die Lösung

[1]) Ber. 41, 4076 (1908).

zur Trockene eingedampft und durch mehrtägiges Stehen im Vakuum über Natronkalk die überschüssige Salzsäure völlig entfernt.

Eine Probe des weißen krystallinischen Rückstandes entwickelte beim Übergießen mit Natronlauge Ammoniak; die salpetersaure Lösung schied auf Zusatz von Silbernitrat Chlorsilber ab.

Zum Nachweis des gebildeten salzsauren Hydroxylamins wurde eine andere Probe in wäßriger Lösung mit Natronlauge übersättigt und Fehlingsche Lösung hinzugefügt; bei gelindem Erwärmen der Mischung fiel rotes Kupferoxydul aus. Endlich zeigte der Rückstand sehr schön die von Bamberger[1]) angegebene Farbenreaktion auf Hydroxylamin: Die wäßrige Lösung wurde zunächst mit Natriumacetat versetzt und dann ungefähr 1 Minute lang mit einer Spur Benzoylchlorid geschüttelt; beim nachfolgenden Zusatz von verdünnter Salzsäure und Eisenchlorid färbte sich die Flüssigkeit intensiv violettrot durch Bildung des charakteristischen Eisensalzes der Benzhydroxamsäure.

Die Hauptmenge des Rückstandes wurde in Wasser gelöst, mit Ammoniak alkalisch gemacht, mit Essigsäure wieder angesäuert und in der Siedehitze die Oxalsäure mit Chlorcalciumlösung als Calciumsalz gefällt. Letzteres wurde zur Analyse bei 130° getrocknet.

0,1254 g gaben beim Glühen 0,0474 g CaO.

Berechnet für $C_2O_4Ca + H_2O$ (146):		Gefunden:
Ca	27,40	27,02 %.

III. Das Hydrazid der Nitrocyanessigsäure.

Kaliumsalz des Nitro-cyanessigsäure-methylesters, $CN.C(:NO.OK).CO_2CH_3$.

Diese Verbindung wurde analog dem von Conrad und Schulze[2]) für das Kaliumsalz des Nitrocyanessigsäureäthylesters angegebenen Verfahren durch Oxydation von Isonitrosocyanessigsäuremethylester mittels Kalinmpermanganat folgendermaßen gewonnen:

---

[1]) Ber. 32, 1805 (1899). [2]) Ber. 42, 737 (1909).

Eine Lösung von 38,4 g Isonitrosocyanessigsäuremethylester (300 MM.) in 100 ccm Wasser wurde mit 1 Liter $^1/_1$ n-Kaliumpermanganatlösung (200 MM. $KMnO_4$) kurze Zeit auf dem Wasserbad gelinde erwärmt; dabei entwickelten sich geringe Mengen Blausäure. Sodann wurde vom gebildeten Braunstein abfiltriert und das gelbe Filtrat auf dem Wasserbad bis zum Beginn der Krystallisation stark eingedampft. Beim Abkühlen auf 0° schied sich das Kaliumsalz des Nitrocyanessigsäuremethylesters in farblosen Krystallen aus; diese wurden abgesaugt, mit wenig Eiswasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 31,3 g, entsprechend 57% der Theorie. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt nochmals aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert; auf je 5,4 g wurden 10 ccm kochendes Wasser angewandt. Dabei blieben geringe Mengen einer weißen, auch in der Hitze äußerst schwer löslichen Substanz unbekannter Natur zurück; aus dem Filtrat schied sich das reine Kaliumsalz in weißen, glänzenden Blättchen aus, die bei 264—266° unter Zersetzung schmolzen. Bei diesem Umlösen geht fast die Hälfte der Substanz verloren; dasselbe ist aber zur Reindarstellung der im folgenden beschriebenen Verbindungen unbedingt erforderlich. Erfolgt beim Schütteln mit viel kaltem Wasser keine klare Lösung, so muß das Salz nochmals wie oben aus heißem Wasser umkrystallisiert werden. Zur Analyse wurde die Verbindung im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1981 g gaben 0,0920 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_4H_3O_4N_2K$ (182):		Gefunden:
K	21,43	20,86 %.

Verwendet man zur Oxydation des Isonitrosoesters einen Überschuß von Kaliumpermanganat und fügt zur Zerstörung desselben vor dem Abfiltrieren des Mangansuperoxyds Alkohol zu, so erhält man zwar ein farbloses Filtrat, aber eine geringere Ausbeute und ein weniger reines Kaliumsalz, das mehr von dem oben erwähnten, schwer löslichen Nebenprodukt enthält. Ferner wurde beobachtet, daß bei Anwendung der berechneten Menge Permanganat das Filtrat sich um so stärker gelb färbt, je länger man mit dem Oxydationsmittel erwärmt.

Nitro-cyanessigsäure-methylester, $CN.CH(NO_2).CO_2CH_3 + H_2O$.

5,46 g reines Kaliumsalz des Nitrocyanessigsäuremethylesters (30 MM.) wurden in wenig Wasser gelöst und 30 ccm $^1/_1$ n-Silbernitratlösung (30 MM. $AgNO_3$) hinzugefügt. Das als dicker, weißer Niederschlag abgeschiedene Silbersalz wurde abgesaugt, einige Male mit kaltem Wasser ausgewaschen, noch feucht in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat vom Schwefelsilber wurde zunächst bei 50° unter 15 mm Druck stark eingeengt und endlich bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum völlig zur Trockne eingedampft; dabei krystallisierte reiner Nitrocyanessigsäuremethylester aus in prächtigen, weißen, seideglänzenden Nädelchen vom Schmp. 76°. Die Ausbeute betrug nur 4,2 g, entsprechend 86,4%, da das Silbersalz in kaltem Wasser nicht ganz unlöslich ist und so beim Auswaschen Verluste entstehen. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum getrocknet.

I. 0,1490 g gaben 0,1608 g CO_2 und 0,0529 g H_2O.
0,1475 g gaben 22,9 ccm N bei 14° und 743 mm.

II. 0,1758 g gaben 27,3 ccm N bei 19° und 746 mm.

	Berechnet für $C_4H_4O_4N_2 + H_2O$ (162):	Gefunden: I.	II.
C	29,63	29,43	— %
H	3,70	3,97	— „
N	17,28	17,76	17,44 „.

Für den wasserfreien Ester, $C_4H_4O_4N_2$ (144), berechnen sich: C 33,33, H 2,78, N 19,44%. Die Substanz enthält somit 1 Mol. Krystallwasser. In Wasser und Methylalkohol ist sie leicht löslich, schwerer in Äther.

Bei öfterer Darstellung wurde einmal eine krystallinische Substanz erhalten, die sich beim Aufbewahren im Vakuum unter Gewichtsverlust teilweise verflüssigte und beim Stehen an der Luft unter Gewichtszunahme wieder erstarrte. Diese Erscheinung beruhte jedenfalls auf einer Abgabe und nachfolgenden Wiederaufnahme des Krystallwassers; wenigstens lieferte das an der Luft wieder erstarrte und gewichtskonstant gewordene Produkt bei der Analyse auf den wasserhaltigen Ester stimmende Werte:

0,1079 g gaben 16,8 ccm N bei 19° und 752 mm.

Berechnet für $C_4H_4O_4N_2 + H_2O$ (162):		Gefunden:
N	17,28	17,10 %.

Eine konzentrierte wäßrige Lösung von 0,5 g des Esters gab auf Zusatz von Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion einen weißen, krystallinischen Niederschlag; durch Umkrystallisieren aus wenig heißem Wasser wurden weiße Blättchen erhalten, die bei 266° unter Zersetzung schmolzen und mit dem ursprünglichen Kaliumsalz völlig identisch waren. Ausbeute 0,3 g.

Diammoniumsalz des Nitro-cyanessigsäure-methylesters, $CN.C(:NO.ON_2H_5).CO_2CH_3$.

Eine Lösung von 1,62 g Nitrocyanessigsäuremethylester (10 MM.) in ungefähr 5 ccm warmem Methylalkohol wurde nach dem Abkühlen tropfenweise mit 0,5 g Hydrazinhydrat (10 MM.) versetzt und der ausgeschiedene weiße Krystallbrei aus wenig warmem, verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert.

0,1065 g gaben 30,2 ccm N bei 17° und 742 mm.

Berechnet für $C_4H_8O_4N_4$ (176):		Gefunden:
N	31,82	31,97 %.

Das Salz schmilzt bei 168° und ist in Wasser spielend löslich, dagegen schwerer in kaltem Methylalkohol. Die wäßrige Lösung gab beim Schütteln mit Benzaldehyd sofort einen gelben, flockigen Niederschlag von Benzaldazin (Schmp. 93°).

Diammoniumsalz des Nitro-cyanacet-hydrazids, $CN.C(:NO.ON_2H_5).CO.NH.NH_2$.

2,64 g Diammoniumsalz des Nitrocyanessigsäuremethylesters (15 MM.) wurden mit 1,1 g Hydrazinhydrat (22 MM.) kurze Zeit auf dem Wasserbade bis zur Lösung erwärmt; bei längerem Erhitzen färbt sich die Flüssigkeit rot. Beim Abkühlen erstarrte die Lösung zu einer fast farblosen, krystallinischen Masse; diese wurde mit absolutem Alkohol angerieben, abgesaugt und zweimal aus gewöhnlichem Alkohol unter Zusatz einer Spur Wasser umkrystallisiert. Die so erhaltenen seidenglänzenden Nadeln wurden zur Analyse im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 1,7 g, entsprechend 64%.

0,0963 g gaben 41,2 ccm N bei 21° und 750 mm.

Berechnet für $C_3H_9O_3N_6$ (176):		Gefunden:
N	47,73	47,78 %.

Die Verbindung ist in Wasser leicht löslich, schwerer in Alkohol und Äther. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen färbt sich das Salz zunächst rot, sintert gegen 140° zusammen und zersetzt sich gegen 200° unter Aufschäumen. Auf dem Spatel rasch erhitzt, tritt nach vorübergehender Rotfärbung plötzliche Zersetzung ein unter Verpuffen.

Einwirkung von Benzaldehyd. 0,3 g Diammoniumsalz wurden in 50 ccm Wasser gelöst und so lange Benzaldehyd unter häufigem Umschütteln hinzugefügt, bis die Flüssigkeit bleibenden Geruch nach dem Aldehyd zeigte. Das ausgeschiedene Benzaldazin wurde abfiltriert, gut mit Wasser ausgewaschen und im Vakuum getrocknet.

	Berechnet:	Gefunden:
Benzaldazin	0,35 g	0,28 g.

Das Filtrat vom Benzaldazin wurde zur Entfernung des überschüssigen Benzaldehyds zweimal mit Äther ausgeschüttelt und dann in einer Glasschale im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure fast völlig zur Trockne verdampft. Am Rand der Schale schieden sich dabei gelblich gefärbte Krystalle aus, während aus der Mitte fast weiße Nadeln erhalten wurden. Letztere wurden möglichst sorgfältig von ersteren getrennt, abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Substanz lieferte, mit verdünnter Schwefelsäure destilliert, keinen Benzaldehyd. Die wäßrige Lösung färbte sich beim Kochen rasch gelb unter Abscheidung gelber, kompakter Krystalle eines bedeutend schwerer löslichen Körpers. Durch diese Eigenschaften uud durch die Analyse erwies sich die weiße Verbindung als identisch mit dem später näher beschriebenen krystallwasserhaltigen Nitrocyanacethydrazid.

0,0917 g gaben 28,7 ccm N bei 21° und 752 mm.

Berechnet für $C_3H_4O_3N_4 + H_2O$ (162):		Gefunden:
N	34,57	35,05 %.

Der gefundene Mehrgehalt von ungefähr 0,4% Stickstoff ist wahrscheinlich auf eine Verunreinigung der Substanz durch geringe Mengen des am Rand der Schale ausgeschiedenen

gelben Körpers zurückzuführen. Dieser stellt das wasserfreie Cyanacethydrazid, $C_3H_4O_3N_4$ (144), dar, für das sich 38,89% Stickstoff berechnen; seine Bildung aus dem wasserhaltigen Hydrazid wurde auch bei der Gewinnung des letzteren aus dem Kaliumsalz beobachtet, als die wäßrige Lösung dieses Salzes nach Zusatz überschüssiger Salzsäure längere Zeit stehen gelassen wurde.

Kaliumsalz des Nitro-cyanessigsäure-hydrazids, $CN.C(:NO.OK).CO.NH.NH_2$.

Fein pulverisierter Kaliumnitrocyanessigsäuremethylester wurde mit dem 10fachen der berechneten Menge Hydrazinhydrat bis zur Lösung gelinde erwärmt; beim Abkühlen erstarrte die Flüssigkeit zu einer weißen Krystallmasse von Kaliumnitrocyanacethydrazid. Bei Anwendung einer geringeren Menge Hydrazinhydrat tritt keine völlige Umsetzung ein; das Esterkaliumsalz bleibt zum Teil ungelöst und verunreinigt das gebildete Hydrazidkaliumsalz. Setzt man dagegen dem Reaktionsgemisch Wasser zu, so ist auch weniger Hydrazin ausreichend:

9,1 g Kaliumnitrocyanessigsäuremethylester (50 MM.) wurden mit 10 g Hydrazinhydrat (200 MM.) übergossen, durch allmähliche Zugabe von 40 ccm warmem Wasser in Lösung gebracht und noch ungefähr 5 Minuten lang gelinde erwärmt. Nach dem Abkühlen mit Eis wurde die ausgeschiedene weiße Krystallmasse abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 7 g, entsprechend 77%.

0,1120 g gaben 30,3 ccm N bei 12° und 750 mm.
0,1408 g gaben 0,0660 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_3H_3O_3N_4K$ (182):		Gefunden:
N	30,77	30,70 %
K	21,43	21,05 „ .

Das Salz ist in Wasser schon in der Kälte leicht löslich, sehr leicht beim Erwärmen; in Alkohol und Äther ist es unlöslich. Beim Verdunsten der wäßrigen Lösung erhält man prächtige, lange, sternförmig gruppierte Prismen. Auf dem Spatel erhitzt, verpufft die Substanz ziemlich lebhaft.

Kaliumnitrocyanessigsäuremethylester wurde mit Hydrazinhydrat bis zur gründlichen Benetzung versetzt und einige

Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Unter deutlicher Ammoniakentwickelung färbte sich die Mischung tief rot. Nach dem Erkalten und Verdünnen mit absolutem Alkohol wurde das rote, krystallinische Produkt abgesaugt und gut mit Alkohol gewaschen. Das so erhaltene Kaliumsalz wurde zwar nicht analysiert, dasselbe entspricht aber zweifellos der eingehend untersuchten roten Modifikation des Nitrocyanacethydrazid-Diammoniums und lieferte gleich dieser, wie im folgenden näher beschrieben, in wäßriger Lösung beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure das wasserfreie Hydrazid.

Nitro-cyanacet-hydrazid, $CN.CH(NO_2).CO.NH.NH_2$.

a) Aus Nitrocyanacethydrazid-Diammonium.

1,76 g Nitrocyanacethydrazid-Diammonium (10 MM.) wurden unter gelindem Erwärmen in wenig Wasser gelöst und nach dem Wiedererkalten überschüssige verdünnte Salzsäure hinzugefügt. Der so entstehende dichte, weiße Niederschlag wurde nach halbstündigem Stehen bei 0° abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 1,1 g, entsprechend 76%.

b) Aus Nitrocyanacethydrazid-Kalium.

Die Lösung von 9,1 g Nitrocyanacethydrazid-Kalium (50 MM.) in 27 ccm heißem Wasser wurde mit 27 ccm verdünnter Salzsäure vom spez. Gewicht 1,10 (150 MM. HCl) versetzt und die Mischung sofort mit Eiswasser abgekühlt. Erhalten wurden 6 g Hydrazid, entsprechend 74%.

Das so gewonnene Nitrocyanacethydrazid enthält 1 Mol. Krystallwasser; letzteres wird auch bei längerem Aufbewahren im Vakuum über Schwefelsäure nicht abgegeben, wohl aber beim Erhitzen auf 110—120°.

a) Aus dem Diammoniumsalz dargestellt:

0,1009 g gaben 31,1 ccm N bei 20° und 753 mm.

b) Aus dem Kaliumsalz dargestellt:

0,1943 g gaben 0,1598 g CO_2 und 0,0645 g H_2O.

0,1210 g gaben 37,2 ccm N bei 19° und 750 mm.

0,0441 g (nach 8 wöchigem Aufbewahren im Vakuum über Schwefelsäure) gaben 13,4 ccm N bei 17° und 747 mm.

0,4103 g verloren bei 3stündigem Erhitzen im Xylolbad auf 120° 0,0453 g H_2O.

Berechnet für $C_3H_4O_3N_4 + H_2O$ (162):		Gefunden: a)	b)	
C	22,22	—	22,43	— %
H	3,70	—	3,71	— „
N	34,57	34,77	34,71	34,50 „
H_2O	11,11	—	11,04	— „ .

Das krystallwasserhaltige Hydrazid ist in kaltem Wasser mäßig löslich, leichter beim Erwärmen und scheidet sich bei raschem Abkühlen der heißen Lösung unverändert wieder ab in feinen, weißen Nadeln. Beim Kochen dagegen färbt sich die wäßrige Lösung rasch gelb, während zugleich, im Falle die Lösung nicht zu verdünnt ist, ein gelber, schwerer, krystallinischer Niederschlag ausfällt; dieser bildet, aus viel kochendem Wasser umkrystallisiert, gelbe, kurze Prismen und stellt das wasserfreie Nitrocyanacethydrazid dar.

1 g wasserhaltiges Hydrazid (aus dem Kaliumsalz) wurde mit 30 ccm heißem Wasser übergossen und die farblose Lösung sofort in ein in Eiswasser stehendes Kölbchen hineinfiltriert. Die ausgeschiedenen farblosen, filzigen Nadeln wurden nach einstündigem Stehen bei 0° abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ihre Menge betrug 0,78 g. Die Analyse ergab auf das wasserhaltige Hydrazid stimmende Werte:

0,7841 g verloren bei 120° 0,0872 g H_2O.

Berechnet für $C_3H_4O_3N_4 + H_2O$ (162):		Gefunden:
H_2O	11,11	11,12 % .

Das Filtrat wurde in einem offenen Kolben 5 Minuten lang gekocht. Die farblose Flüssigkeit färbte sich dabei rasch intensiv gelb; beim Erkalten fielen gelbe Prismen (0,12 g) des wasserfreien Hydrazids aus, die, im Vakuum getrocknet, bei der Analyse folgende Zahlen lieferten:

0,0759 g gaben 26,2 ccm N bei 19° und 752 mm.

Berechnet für $C_3H_4O_3N_4$ (144):		Gefunden:
N	38,89	39,08 % .

Das aus dem Diammoniumsalz dargestellte wasserhaltige Hydrazid ging beim Kochen mit Wasser in gleicher Weise in die wasserfreie Verbindung über, wie nachstehende Analyse beweist:

0,1094 g gaben 38,1 ccm N bei 21° und 753 mm.

Berechnet für $C_3H_4O_3N_4$ (144):		Gefunden:
N	38,89	39,05 % .

Als einmal die verdünnte wäßrige Lösung des Kaliumsalzes nach Zusatz überschüssiger Salzsäure mehrere Tage

lang stehen gelassen wurde, färbten sich die ausgeschiedenen weißen Nadeln allmählich gelb, indem offenbar auch hier langsam Umwandlung in das wasserfreie Hydrazid eintrat.

Endlich wurde das wasserfreie Hydrazid direkt erhalten beim Ansäuern der wäßrigen Lösung des roten Kaliumsalzes, das nach S. 329 bei längerem Erhitzen von Kaliumnitrocyanessigester mit Hydrazinhydrat sich bildet; der so entstehende Niederschlag lieferte nach dem Trocknen im Vakuum bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1595 g gaben 0,1477 g CO_2 und 0,0435 g H_2O.
0,1376 g gaben 47,0 ccm N bei 16° und 749 mm.

Berechnet für $C_3H_4O_2N_4$ (144):		Gefunden:
C	25,00	25,25 %
H	2,78	3,05 „
N	38,89	39,07 „ .

Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen zeigen beide Hydrazide das gleiche Verhalten; sie färben sich dabei allmählich dunkel, ohne indessen bis 285° zu schmelzen. Auf dem Spatel rasch erhitzt, verpufft die Substanz ziemlich lebhaft.

Verhalten gegen Natronlauge. 1,62 g wasserhaltiges Hydrazid (10 MM.) wurden in 20 ccm 3 n-Natronlauge (60 MM.) gelöst und die gelbrote Flüssigkeit mehrere Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die Lösung färbte sich dabei unter Ammoniakentwickelung dunkelrot; indessen schied sich nach dem Erkalten beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure die Hauptmenge des angewandten Hydrazids in der wasserfreien Form unverändert wieder aus.

0,0863 g gaben 29,7 ccm N bei 18° und 752 mm.

Berechnet für $C_3H_4O_2N_4$ (144):		Gefunden:
N	38,89	39,13 % .

Verhalten gegen Salzsäure. Das wasserhaltige Hydrazid wurde mit konzentrierter Salzsäure angerieben und die Mischung über Kali im Vakuum zur Trockne gebracht. Der Rückstand lieferte in wäßriger Lösung mit Silbernitrat kein Chlorsilber und besaß alle Eigenschaften der ursprünglichen Substanz. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure ging das Hydrazid in Lösung, schied sich aber auch nach längerem Kochen beim Erkalten unverändert wieder aus, ohne daß sich in der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit beim Schütteln mit

Benzaldehyd Hydrazin nachweisen ließ. Erst bei anhaltendem Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Rohr wird Hydrazin abgespalten:

0,5 g Hydrazid wurden mit 6 ccm konzentrierter Salzsäure 6 Stunden lang im Rohr auf 120—130° erhitzt. Beim Öffnen zeigte sich mäßiger Druck. Aus der schwach gelben Lösung hatten sich lange, weiße Nadeln abgeschieden, die beim Verdünnen mit Wasser in Lösung gingen. Zur quantitativen Bestimmung des gebildeten Hydrazins wurde die Flüssigkeit mit Benzaldehyd geschüttelt.

	Ber. für 1 Mol. Hydrazin:	Gefunden:
Benzaldazin	0,64 g	0,28 g, entsprechend 43,7 %.

Das Filtrat wurde auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Eine Probe des Rückstandes gab beim Übergießen mit Natronlauge schon in der Kälte Ammoniak; der Rückstand enthielt somit Chlorammonium, das durch die gleichzeitige Verseifung der Cyangruppe entstanden war. Die Hauptmenge des Rückstandes wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert; die so erhaltenen gelben Prismen wurden durch die Analyse mit wasserfreiem Nitrocyanacethydrazid identifiziert.

0,0279 g gaben 9,5 ccm N bei 18° und 756 mm.

	Berechnet für $C_3H_4O_3N_4$ (144):	Gefunden:
N	38,89	38,93 %.

Diammoniumsalz des Nitro-cyanacet-hydrazids, $CN.C(:NO.ON_2H_5).CO.NH.NH_2$.

a) Weißes Diammoniumsalz.

Die Bildung dieses Salzes aus Nitrocyanessigester-Diammonium und Hydrazinhydrat sowie seine Eigenschaften sind bereits S. 326 näher beschrieben. Die gleiche Substanz entsteht auch durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das wasserhaltige Nitrocyanacethydrazid.

Das wasserhaltige Hydrazid wurde mit überschüssigem Hydrazinhydrat angerieben; die zunächst entstehende farblose Löung erstarrte rasch zu einem weißen Krystallbrei. Zur völligen Abscheidung des Diammoniumsalzes wurde viel absoluter Alkohol hinzugefügt. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit Alkohol wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Das rein weiße Salz enthielt kein Krystallwasser und war völlig identisch mit dem aus Nitrocyanessigester und Hydrazinhydrat erhaltenen Diammoniumsalz.

I. 0,0818 g gaben 34,7 ccm N bei 20° und 750 mm.
II. 0,0805 g gaben 34,4 ccm N bei 21° und 750 mm.

	Berechnet für $C_3H_8O_3N_6$ (176):	Gefunden: I.	II.
N	47,73	47,67	47,72 %.

Beim Erhitzen auf 120° ging das Diammoniumsalz unter Abspaltung von 1 Mol. Hydrazin langsam in wasserfreies Nitrocyanacethydrazid über. Die Substanz nahm vorübergehend eine rote Farbe an, die allmählich wieder verschwand; der Rückstand war hellbraun gefärbt.

0,1754 g verloren nach 8tägigem ununterbrochenem Erhitzen auf 120° 0,0321 g N_2H_4.

Berechnet für $C_3H_4O_3N_4 + N_2H_4$ (176):		Gefunden:
N_2H_4	18,18	18,30 %.

I. 0,0605 g des Rückstandes gaben 21 ccm N bei 23° und 758 mm.
II. 0,0817 g des Rückstandes gaben 28,2 ccm N bei 21° und 758 mm.

	Berechnet für $C_3H_4O_3N_4$ (144):	Gefunden: I.	II.
N	38,89	38,82	38,97 %.

Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure lieferte die wäßrige Lösung des Diammoniumsalzes einen weißen Niederschlag des wasserhaltigen Nitrocyanacethydrazids, der nach dem Trocknen im Vakuum zur Bestimmung des Krystallwassers im Xylolbad auf 120° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt wurde:

0,2944 g verloren bei 120° 0,0321 g H_2O.

Berechnet für $C_3H_4O_3N_4 + H_2O$ (162):		Gefunden:
H_2O	11,11	10,90 %.

b) Rotes Diammoniumsalz.

0,72 g fein gepulvertes, wasserfreies Hydrazid (5 MM.) färbten sich beim Übergießen mit 3 ccm Hydrazinhydrat sofort tief rot. Die Mischung wurde ganz gelinde bis zur Lösung erwärmt und die intensiv rote Flüssigkeit mit dem mehrfachen Volumen absolutem Alkohol versetzt. Die so erhaltenen orangeroten, glänzenden Kryställchen wurden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0,70 g.

0,0642 g gaben 26,6 ccm N bei 15° und 754 mm.

Berechnet für $C_3H_8O_3N_6$ (176):		Gefunden:
N	47,73	47,88 %.

Das rote Salz ist gleich dem weißen in Wasser spielend löslich und zeigt auch beim Erhitzen auf dem Spatel ein gleiches Verhalten, indem es sich hierbei zunächst gelb färbt und dann plötzlich verpufft. Im Schmelzröhrchen sintert die Substanz zwischen 185—195° und dehnt sich gegen 200° unter Aufschäumen stark aus. Bei anhaltendem Erhitzen auf 120° wurde auch hier wasserfreies Nitrocyanacethydrazid erhalten:

0,1536 g verloren bei 8 tägigem Erhitzen auf 120° 0,0286 g N_2H_4.

Berechnet für $C_3H_4O_3N_4 + N_2H_4$ (176):		Gefunden:
N_2H_4	18,18	18,62 %.

0,0506 g des Rückstandes gaben 17,6 ccm N bei 21° und 758 mm.

Berechnet für $C_3H_4O_3N_4$ (144):		Gefunden:
N	38,89	39,27 %.

Auch beim Ansäuern der roten wäßrigen Lösung des Diammoniumsalzes mit verdünnter Salzsäure schied sich das wasserfreie Hydrazid als gelber, krystallinischer Niederschlag ab; dieser gab, im Vakuum getrocknet, bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2688 g verloren bei 24 stündigem Erhitzen auf 120° nur 0,0015 g, entsprechend 0,58 %.

0,0780 g, vakuumtrocken, gaben 26,2 ccm N bei 15° und 748 mm.

Berechnet für $C_3H_4O_3N_4$ (144):		Gefunden:
N	38,89	38,50 %.

Ammoniumsalz des Nitro-cyanacet-hydrazids, $CN.C(:NO.ONH_4).CO.NH.NH_2$.

a) Weißes Ammoniumsalz.

Wasserhaltiges Nitrocyanacethydrazid wurde in wenig Wasser gelöst und wäßriges Ammoniak in geringem Überschuß hinzugefügt. Aus der rötlich gefärbten Lösung fiel das Ammonsalz in Nadeln aus, die nach dem Auswaschen mit Eiswasser fast farblos waren und zur Analyse im Vakuum getrocknet wurden.

0,0544 g gaben 20,8 ccm N bei 17° und 746 mm.

Berechnet für $C_3H_7O_3N_5$ (161):		Gefunden:
N	43,48	43,35 %.

b) Rotes Ammoniumsalz.

0,72 g wasserfreies Hydrazid (5 MM.) wurden, in 4 ccm Wasser suspendiert, so lange tropfenweise mit Ammoniak ver-

setzt, bis die Flüssigkeit deutlich danach roch, und durch ganz gelindes Erwärmen völlig in Lösung gebracht. Die gelbrote Flüssigkeit wurde im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur auf ungefähr $^1/_3$ des ursprünglichen Volumens eingedampft; hierbei schied sich das Ammonsalz in langen, glänzenden Nadeln von leuchtend orangegelber Farbe ab.

0,0993 g gaben 37,6 ccm N bei 13° und 745 mm.

Berechnet für $C_3H_7O_3N_5$ (161):		Gefunden:
N	43,48	43,65 „ .

Beide Ammonsalze waren, im Schmelzröhrchen erhitzt, bei 275° noch nicht geschmolzen.

Benzal-nitro-cyanacet-hydrazid, $CN.CH(NO_2).CO.NH.N{:}CH.C_6H_5$.

1,62 g wasserhaltiges Hydrazid (10 MM.) wurden unter gelindem Erwärmen in möglichst wenig Wasser gelöst, von geringen Mengen ungelöster Substanz rasch abfiltriert, das Filtrat mit dem halben Volumen verdünnter Salzsäure vom spez. Gewicht 1,10 versetzt und mit 1,1 g Benzaldehyd (10 MM.) geschüttelt. Der so entstehende dichte, weiße, mikrokrystallinische Niederschlag wurde abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet; zur Entfernung von Spuren anhaftenden Benzaldehyds und beigemengter Benzoësäure wurde die trockene Substanz mit Äther angerieben, wieder abgesaugt, gut mit Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Die Ausbeute betrug 1,9 g, entsprechend 82%. Da sich die Benzalverbindung beim Umkrystallisieren zersetzt, wurde das Rohprodukt der Analyse unterworfen.

0,1005 g gaben 21,8 ccm N bei 22° und 745 mm.

Berechnet für $C_{10}H_8O_3N_4$ (232):		Gefunden:
N	24,14	23,94 % .

Die Substanz hat keinen Schmelzpunkt, sondern verkohlt beim Erhitzen auf dem Platinblech erst bei hoher Temperatur. Mit Wasser befeuchtet, zeigt die Verbindung stark saure Reaktion; von kalter Natronlauge wird sie spielend aufgenommen und aus der gelben alkalischen Lösung beim Ansäuern mit Mineralsäuren unverändert wieder abgeschieden. Besonders charakteristisch ist das Verhalten gegen Wasser; schon bei

gelindem Erwärmen damit tritt starker Geruch nach Benzaldehyd auf, und bei kurzem Kochen wird die Verbindung ohne jeden Zusatz von Mineralsäuren quantitativ in Benzaldehyd und wasserfreies Nitrocyanacethydrazid gespalten:

0,9209 g Benzalnitrocyanacethydrazid wurden mit 40 ccm Wasser versetzt und Wasserdampf hindurchgeleitet; der übergehende Benzaldehyd wurde in überschüssiger Hydrazinsulfatlösung aufgefangen und als Benzaldazin zur Wägung gebracht. Aus der rückständigen gelben Lösung hatte sich schon während der Destillation ein gelber, krystallinischer Körper abgeschieden, der sich beim Einengen auf ungefähr 10 ccm noch vermehrte; das so erhaltene wasserfreie Nitrocyanacethydrazid wurde nach dem Erkalten abfiltriert, im Vakuum getrocknet und gleichfalls gewogen.

	Berechnet:	Gefunden:
Benzaldazin	0,41 g	0,34 g
Wasserfreies Nitrocyanacethydrazid	0,57 g	0,45 g.

Nitro-cyanessigsäure-azid, $CN.CH(NO_2).CO.N_3 + H_2O$.

Natriumsalz. 0,8 g fein zerriebenes, wasserhaltiges Nitrocyanacethydrazid (5 MM.) wurden in eine Lösung von 0,35 g Natriumnitrit (5 MM.) in 10 ccm Wasser unter Eiskühlung und Schütteln allmählich eingetragen. Das Hydrazid ging dabei mit gelber Farbe in Lösung; beim Eindunsten im Vakuumexsiccator hinterblieb das Natriumsalz des Azids in langen, gelblichen Nadeln, die besonders am Rande des Gefäßes mit einer rötlich gefärbten Substanz vermengt waren und beim Erhitzen auf dem Spatel mit lautem Knall explodierten.

Die wäßrige Lösung des Salzes schied aus angesäuerter Jodkaliumlösung Spuren von Jod aus; das Produkt war also durch geringe Mengen von Natriumnitrit verunreinigt. Beim Erwärmen entwickelte die wäßrige Lösung lebhaft Gas. Zum Nachweis der Azidgruppe wurde eine Probe des Salzes in kaltem Wasser gelöst und nach Zusatz von Natronlauge erwärmt; die alkalische Lösung lieferte nach dem Erkalten und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure beim Kochen reichliche Mengen Stickstoffwasserstoffsäure.

Freies Nitrocyanessigsäureazid. Obiges Natriumsalz wurde in Wasser gelöst, auf 0° abgekühlt, mit Äther

überschichtet und verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt. Beim Durchschütteln nahm der Äther das gebildete freie Azid mit gelbroter Farbe auf; die schwefelsaure Lösung wurde noch zweimal mit frischem Äther ausgezogen. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das ätherische Filtrat im Vakuumexsiccator völlig zur Trockne gebracht. Das zurückbleibende Öl erstarrte rasch zu einer kaum gefärbten krystallinischen Masse.

Einfacher wurde das Azid ohne Isolierung des Natriumsalzes folgendermaßen erhalten: 4,8 g wasserhaltiges Hydrazid (30 MM.) wurden in 20 ccm Wasser suspendiert und unter Eiskühlung mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 2,1 g Natriumnitrit (30 MM.) versetzt. Die orangerote Flüssigkeit wurde mit Äther überschichtet, allmählich 16 ccm verdünnte Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,22 (60 MM. H_2SO_4) hinzugefügt und noch zweimal mit frischem Äther ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge wurden dann wie oben behandelt. Die Ausbeute betrug 3,2 g, entsprechend 62%.

Das reine Azid zeigt nur eine ganz schwach gelbe Farbe und verpufft auf dem Spatel unter lebhaftem Zischen, aber ohne Knall. Die Substanz ist hygroskopisch und zerfließt an feuchter Luft bald zu einem gelben Öl. In Wasser und in Alkohol ist das Azid schon in der Kälte leicht löslich ohne Zersetzung; bei gelindem Erwärmen dagegen erfolgt stürmische Gasentwickelung. Durch Natronlauge wird es in der Wärme rasch verseift. Wie folgende Analyse zeigt, enthält das Azid wahrscheinlich ein Molekül Krystallwasser:

0,0970 g gaben 33 ccm N bei 14° und 750 mm.

Berechnet für $C_3HO_3N_5 + H_2O$ (173):		Gefunden:
N	40,46	39,30%.

Anilinsalz. Das Azid (1 Mol.) wurde in gewöhnlichem Äther gelöst und die 2 Mol. entsprechende Menge Anilin langsam hinzugefügt. Schon auf Zusatz des ersten Tropfens Anilin begann sich die Flüssigkeit zu trüben unter Abscheidung eines schweren, bräunlichen Öles; dieses erstarrte, nachdem alles Anilin eingetragen, beim Reiben mit dem Glasstabe rasch zu schwach gelblichen, körnigen Krystallen. Die Sub-

stanz war schon in kaltem Wasser spielend löslich zu einer gelblichen Flüssigkeit, die konzentrierte Lösung schied auf Zusatz von Natronlauge sofort freies Anilin ab als farbloses, in viel Wasser lösliches Öl. Beim gelinden Erwärmen färbte sich die wäßrige Lösung dunkel unter Abscheidung eines schwarzbraunen, amorphen Produktes; zugleich trat starker Geruch nach Isonitril auf. Als Azid spaltete die Substanz andererseits beim Kochen mit Natronlauge Stickstoffnatrium ab. Das vakuumtrockene Salz scheint gleich dem Azid selbst 1 Mol. Krystallwasser zu enthalten, das sich natürlich bei der leichten Zersetzlichkeit nicht direkt bestimmen ließ.

0,0846 g gaben 23,6 ccm N bei 16° und 744 mm.

Berechnet für $C_9H_8O_2N_6 + H_2O$ (266):		Gefunden:
N	31,58	31,65 %.

Außer in Wasser ist das Salz auch in Alkohol leicht löslich; beim Erhitzen auf dem Spatel verpufft es ziemlich lebhaft.

Nitro-cyanessigsäure-azid und Äthylalkohol.

Nitrocyanessigsäureazid wurde in absolutem Alkohol gelöst und längere Zeit bis zur Beendigung der Stickstoffentwickelung auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht. Die anfangs gelbe Flüssigkeit färbte sich dabei rötlich; beim Abdestillieren des Alkohols hinterblieb eine dunkelbraune, schmierige Masse, die nur Spuren einer festen Substanz enthielt. Versuche, durch Umkrystallisieren ein reineres Produkt zu gewinnen, blieben ohne Erfolg.

Das rohe Urethan wurde darum zur Spaltung direkt mit verdünnter Salzsäure unter Rückfluß gekocht. Hierbei entwickelte sich Kohlensäure. Die salzsaure Lösung zeigte starken Geruch nach Blausäure; eine Probe derselben gab nach dem Übersättigen mit Natronlauge, Zusatz von Ferro- und Ferrisalz und nachfolgendem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure Berliner Blau. Die Hauptmenge hinterließ beim Eindampfen zur Trockene einen festen Rückstand; dieser lieferte mit Natronlauge schon in der Kälte Ammoniak und bestand im wesentlichen aus Chlorammonium.

Zersetzung des Nitro-cyanessigsäure-azids beim Kochen mit Wasser.

(Bildung von Stickstoff, Kohlenoxyd, Blausäure, Kohlensäure und Ammoniak.)

Die wäßrige Lösung von Nitrocyanessigsäureazid zersetzt sich beim Kochen unter stürmischer Gasentwickelung. Außer Stickstoff und Kohlensäure entweichen dabei Ströme von Blausäure, daneben entstehen nicht unbeträchtliche Mengen Kohlenoxyd. Der Rückstand enthält Ammonsalz. Die Zersetzungsprodukte wurden quantitativ bestimmt.

Das Azid wurde in einem kleinen Rundkölbchen abgewogen, das dann durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen ward. In der einen Bohrung befand sich ein Tropftrichter, dessen Rohr durch ein schräg aufwärts gerichtetes seitliches Ansatzstück mit einem Kohlensäureentwickelungsapparat nach Kreussler in Verbindung stand; durch die andere Bohrung führte das untere Ende eines kleinen Rückflußkühlers, der mit seinem oberen Ende an ein Schiffsches Azotometer angeschlossen war. Nachdem zunächst die im Apparat befindliche Luft durch Kohlensäure verdrängt war, wurde durch den Tropftrichter die zur Zersetzung erforderliche Menge Wasser (etwa 20 ccm) eingeblasen, sodann bis zum Aufhören der Gasentwickelung gekocht und schließlich das noch im Apparat zurückgebliebene Gas durch Kohlensäure völlig in das Azotometer übergetrieben.

I. 0,0540 g gaben 10,7 ccm Gas bei 19° und 757 mm.
II. 0,2513 g gaben 48 ccm Gas bei 20° und 757 mm.
III. 0,3573 g gaben 70,4 ccm Gas bei 18° und 758 mm.

Berechnet für Austritt von 1 Mol.:		Gefunden: I.	II.	III.
N	16,18	22,58	21,67	22,60 % .

Das bei Versuch III erhaltene Gas wurde zur Bestimmung des darin enthaltenen Kohlenoxyds in eine Absorptionspipette übergeführt und mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung geschüttelt; dabei wurden 11 ccm absorbiert.

Berechnet für Austritt von 1 Mol.:		Gefunden: III.
CO	16,18	3,53 %
N	16,18	19,07 „ .

Zur quantitativen Bestimmung der gebildeten Mengen Blausäure und Kohlensäure wurde die Zersetzung in dem gleichen Apparat wie oben vorgenommen; das seitliche Ansatzrohr des Tropftrichters war unter Zwischenschaltung einer mit Kalilauge beschickten Waschflasche und eines Natronkalkrohres mit einem mit Luft gefüllten Gasometer verbunden, der Rückflußkühler war durch einen absteigenden Schlangenkühler ersetzt; dieser stand einerseits, um Überspritzen zu vermeiden, durch Vermittelung eines Kugelrohrs mit dem Zersetzungskölbchen in Verbindung, andererseits derart mit einer Silbernitrat enthaltenden Saugflasche, daß das entweichende Gas durch die vorgelegte Flüssigkeit hindurchstreichen mußte. Um alle Blausäure sicher zurückzuhalten, war an das Ansatzrohr der Saugflasche noch eine Volhardsche Vorlage mit Silberlösung angeschlossen. Diese war zunächst mit einem mit Chlorcalcium gefüllten Trockenrohr und letzteres endlich zur Bestimmung der gebildeten Kohlensäure mit einem gewogenen Natronkalkrohr verbunden, das nach außen durch ein zweites Chlorcalciumrohr gegen das Eindringen von Luftfeuchtigkeit geschützt war. Während der Zersetzung wurde ein langsamer Luftstrom durch den Apparat hindurch geleitet; in der mit Silbernitrat beschickten Saugflasche entstand bald ein dicker, weißer Niederschlag von Cyansilber, in der anstoßenden Volhardschen Vorlage dagegen trat keine Trübung ein. Die Bildung von Kohlensäure machte sich durch deutliche Erwärmung des Natronkalkrohres in seinem vordersten Teil bemerkbar. Nach einer Viertelstunde war die Zersetzung beendet, und es wurde nunmehr, um alle Kohlensäure überzutreiben, noch einige Zeit lang ein etwas lebhafterer Luftstrom durch den Apparat geleitet. Das erhaltene Cyansilber wurde auf gewogenem Filter gesammelt und aus dem Filtrat das überschüssige Silber durch Fällung mit Salzsäure entfernt; das Filtrat vom Chlorsilber wurde stark eingeengt, dasselbe gab beim Übersättigen mit Natronlauge schon in der Kälte Ammoniak. Es geht somit bei der Destillation der wäßrigen Lösung des Azids außer Blausäure auch Ammoniak, bzw. Cyanammonium über. Die rückständige gelbrote Lösung wurde von Spuren einer ausgeschiedenen braunen Substanz durch Filtrieren befreit und zuerst auf dem Wasserbad, dann

im Exsiccator völlig eingedampft und die zurückbleibende braunrote, hygroskopische, schmierige Masse gewogen.

I. 1,1757 g gaben 0,4644 g AgCN, 0,4520 g CO_2 und 0,3189 g Rückstand.

II. 0,5909 g gaben 0,2254 g AgCN, 0,2165 g CO_2 und 0,1570 g Rückstand.

Berechnet für:		Gefunden: I.	II.
1 Mol. HCN	77,46	39,50	38,15 %
1 Mol. CO_2	25,43	38,45	36,64 „
Rückstand in % der angewandten Substanz	100,00	27,12	26,57 „ .

Das erhaltene Cyansilber erwies sich als frei von Stickstoffsilber; es zersetzte sich beim Erhitzen ruhig ohne Explosion unter Bildung eines brennbaren Gases, das durch seine purpurne Flamme als Cyan erkannt wurde.

Obiger Rückstand war in Wasser leicht löslich mit neutraler Reaktion; er gab beim Übergießen mit Natronlauge schon in der Kälte Ammoniak. Die dunkelrote alkalische Flüssigkeit färbte sich beim Ansäuern hellgelb. Zur Prüfung auf Ameisensäure und Blausäure wurde der Rückstand in Wasser gelöst und nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure destilliert; das schwach saure Destillat reagierte schon nach Zusatz eines Tropfens Natronlauge stark alkalisch und zeigte keinerlei reduzierende Eigenschaften, auch die Probe des Destillates auf Blausäure — Bildung von Berliner Blau — fiel negativ aus.

Über Chinhydrone;

von

Wilhelm Siegmund.

[Aus dem Laboratorium für Chemische Technologie organischer Stoffe d. k. k. Techn. Hochschule in Wien.]

In den Lehrbüchern der organischen Chemie findet man meist bezüglich der Zusammensetzung der Chinhydrone folgende Regel: Das Chinon addiert 2 Moleküle eines einwertigen oder 1 Molekül eines zweiwertigen Phenols. Nachdem ich[1]) gezeigt habe, daß Chinon auch mit 2 Molekülen Brenzkatechin ein in schönen roten Nadeln krystallisierendes Chinhydron gibt, und bald darauf Kurt H. Mayer[2]) Chinhydrone aus p-Benzochinon und je einem Molekül α-Naphtol, oder β-Naphtol, oder Chlorphenol, oder Bromphenol herstellte, so ist obiges Gesetz nicht mehr ganz richtig. In der 11. Aufl. der organischen Chemie von V. v. Richter, II. Bd., S. 223, heißt es daher auch: „Im allgemeinen vereinigt sich das Chinon mit zwei Molekülen eines einwertigen und einem Molekül eines zweiwertigen Phenols. Doch sind auch Ausnahmen von dieser Regel bekannt." Solche „Ausnahmen" habe ich dann noch bezüglich der dreiwertigen Phenole gefunden[3]) und auch durch die vorliegende Arbeit konnte ich diese Ausnahmen durch eine beträchtliche Anzahl vermehren. Es fragt sich nun, ob diese Ausnahmen wirklich nur Ausnahmen sind, oder ob sie nicht vielmehr die Folgen von bis jetzt noch nicht genügend bei der Chinhydronbildung beachteten Einflüssen bilden.

Nimmt man für das Chinon die von Fittig aufgestellte Ketonformel an, so enthält es je zwei verschiedene ungesättigte Gruppen. Das Chinon zeigt daher auch die Eigenschaften, die der CO-Gruppe, und solche, die der CH=CH-Gruppe zu-

[1]) Wien. Mon. 29, 1087 (1908). Bei Durchsicht der Literatur fand ich nachträglich, daß eine solche Ausnahme schon in dem von Klinger und Standke beobachteten, aus 1 Mol. Chinon und 2 Mol. Dioxybenzophenon bestehenden Chinhydron vorlag. Ber. 24, 1344 (1891).

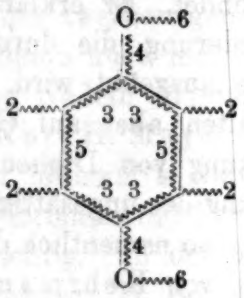
[2]) Ber. 42, 1149 (1909). [3]) Dies. Journ. [2] 83, 553 (1911).

kommen. Diese Gruppen werden sich aber bei ihrer engen Verkettung, wie im Chinon, gegenseitig beeinflussen. Namentlich wird eine Substitution der Wasserstoffatome der Äthylengruppen nicht ohne Wirkung auf die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppen sein. Dies, glaube ich, zeigen auch die Untersuchungen Kehrmanns[1]) über den Einfluß von Natur und Stellung gewisser Atome und Atomgruppen im Benzolkern auf die Ersetzbarkeit des Chinonsauerstoffs durch die Isonitrosogruppe. Er fand nämlich, daß der Chinonsauerstoff in halogen- und alkylsubstituierten p-Chinonen durch Behandlung mit salzsaurem Hydroxylamin nur dann durch N—O—H ersetzt werden kann, wenn sich in Orthostellung zur C=O-Gruppe mindestens eine C—H-Gruppe befindet. Er erklärt diese Gesetzmäßigkeit durch sterische Hinderung, die durch die Substituenten auf die Carbonylgruppe ausgeübt wird. H. Staudinger und St. Bereza[2]) halten aber auf Grund ihrer Untersuchungen über die Einwirkung von Diphenylketen auf substituierte Chinone die Schwächung des ungesättigten Charakters einer Kohlenstoffdoppelbindung, so namentlich durch Chlorsubstitution, für den Grund für die von Kehrmann beobachteten Gesetzmäßigkeiten. Diese Annahme, glaube ich, wird auch durch das Verhalten von Chinonen, das gelegentlich von Chinhydronbildung beobachtet wurde, bestätigt.

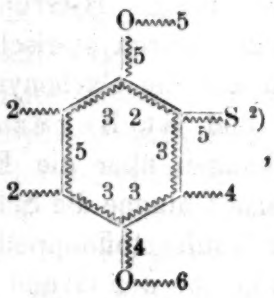
A. Biltris[3]) fand, daß Thymohydrochinon in warmer wäßriger Lösung von Benzochinon sofort in Thymochinon verwandelt wird, welches sich ausscheidet, während in der Mutterlauge Hydrochinon und ein gemischtes Chinhydron, bestehend aus Thymochinon und Hydrochinon, vorhanden sind. Ebenso entsteht, wie G. Urban[4]) zeigte, aus äquimolekularen Mengen von α-Hydronaphtochinon und Benzochinon ein gemischtes Chinhydron, welches bei einer Spaltung α-Naphtochinon und Hydrochinon gibt. Dasselbe Verhalten zeigt auch, wie ich[5]) nachwies, β-Naphtochinon gegen Benzochinon, nur konnte keine Bildung eines gemischten Chinhydrons beobachtet werden. Man kann also mit Urban sagen, daß Hydrochinone umso

[1]) Dies. Journ. [2] 40, 257 ff. (1889) und Ber. 21, 3315.
[2]) Ann. Chem. 380, 243 (1911).
[3]) Bull. Acad. roy. Belgique [3] 35, 40 (Chem. Centr. 1898, I, S. 887).
[4]) Wien. Mon. 28, 304 (1907). [5]) Wien. Mon. 29, 1093 (1908).

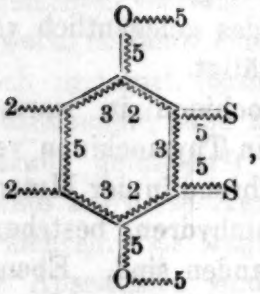
leichter in ihre Chinone überführbar zu sein scheinen, je kohlenstoffreicher sie sind. Man kann auch sagen, daß durch Ersatz der Kernwasserstoffatome im Hydrochinon durch Alkylgruppen ihre Oxydation zu den entsprechenden Chinonen erleichtert wird. Umgekehrt müßte daher aber ein Chinon um so schwieriger reduzierbar sein, je mehr solcher Substituenten es enthält. Nimmt man an, daß die Alkylgruppen zu ihrer Bindung an ein Äthylenkohlenstoffatom mehr Valenzkraft erfordern als ein Wasserstoffatom, so könnte man nach Gebhart[1]) ihren Einfluß auf die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppen folgendermaßen formulieren (die Valenz ist in Zehntelteile geteilt und die Nenner sind weggelassen):



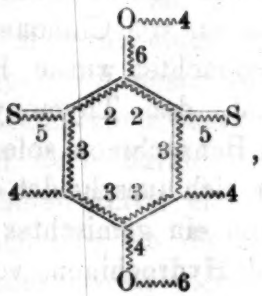
I.



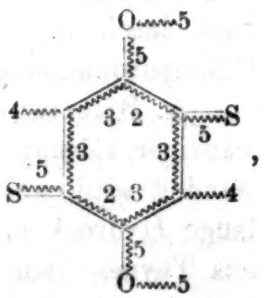
II.



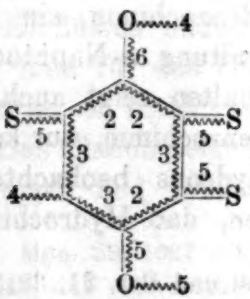
III.



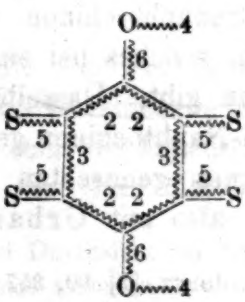
IV.



V.



VI.



VII.

[1]) Dies. Journ. [2] 84, 561 (1911). [2]) S = Substituent.

Diese Formelbilder, glaube ich, stehen auch mit den Beobachtungen von Stewart und Baly[1]) im Einklang. Diese fanden nämlich, daß das den Chinonen eigentümliche Spektrum bei den substituierten Chinonen allmählich verschwindet und beim Trichlorchinon ein benzoides Spektrum dafür auftritt. Und zwar haben Chloratome einen stärkeren Einfluß als Methylgruppen. Die Zahlen sind in obigen Formeln natürlich willkürlich gewählt, doch läßt sich auf diese Weise ganz gut versinnbildlichen, wie durch den Eintritt von haftfesten Substituenten die ungesättigte Natur der Carbonyle vermindert wird, während gleichzeitig der chinoide Benzolkern benzoiden Charakter annimmt. Auch zeigt sich, daß, wenn zwei Substituenten eintreten, ihre gegenseitige Stellung zu einander von Einfluß ist. Substituenten in ortho- oder para-Stellung zu einander schwächen die freie Affinität an beiden Carbonylen, während in meta-Stellung zueinander befindliche Substituenten nur die von einer Carbonylgruppe vermindern.

Aber nicht nur die Haftfestigkeit, Anzahl und Stellung der Substituenten wird einen Einfluß auf die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppen des Chinons ausüben, sondern auch ihre Natur wird in letzterer zum Ausdruck kommen. So werden sich die mehr basischen Alkylgruppen ganz anders als die säurebildenden Halogene verhalten.

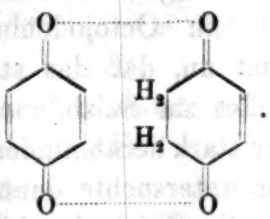
Oktochlor- und Oktobromchinhydrone konnten bis jetzt nicht hergestellt werden. Hingegen haben C. Loring Jackson und E. K. Bolton[2]) ein Octojodchinhydron aufgefunden. M. M. Richter[3]) nimmt an, daß das stark negative Jod die Fähigkeit des Sauerstoffes zur Salzbildung (in bezug auf seine Oxoniumformel) weniger stark herabmindern wird, als die beiden anderen Halogene. Er untersuchte dann die Nitrogruppe bezüglich ihrer Tendenz, die Chinhydronbildung zu verhindern. Es gelang ihm, aus Nitrohydrochinon mit Chinon ein Chinhydron zu erhalten, nicht mehr aber aus 2,6-Dinitrohydrochinon. Er kommt daher zu dem Schluß, daß die Nitrogruppe die basische Funktion des Sauerstoffs im stärkeren Maße schwächt als Chlor oder Brom. A. R. Ling und B. L. Backer[4])

[1]) Journ. Chem. Soc. 89, 618; Chem. Centr. 1906, II, S. 38.
[2]) Ber. 45, 871 (1912). [3]) Ber. 46, 3434 (1913).
[4]) Journ. Chem. Soc. 63, 1314 (Chem. Centr. 1893, II, S. 1089).

haben eine große Anzahl von Chlorchinhydronen, Bromchinhydronen und Chlorbromchinhydronen hergestellt und kommen zu der Erkenntnis, daß die halogenisierten Chinhydrone weniger stabil sind als Chinhydron an sich, und daß die Beständigkeit von diesen Verbindungen im umgekehrten Verhältnis zu der Zahl der Halogenatome in ihrem Molekül steht.

Diese Erwägungen scheinen mir für die Aufklärung der Konstitution der Chinhydrone nicht ohne Wichtigkeit zu sein. Bevor ich versuche, dieselben zum Verständnis der Chinhydronbildung heranzuziehen, will ich einen kurzen Überblick über die bemerkenswertesten bis jetzt für die Chinhydrone aufgestellten Strukturbilder geben.

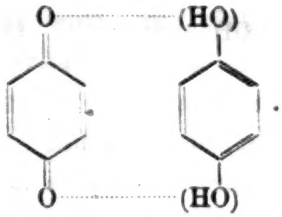
Die älteren für die Chinhydrone aufgestellten Strukturformeln, welche dem Verhalten dieser Körper gerecht werden sollten, wie die Formel von Gräbe[1]), Wichelhaus[2]), die Hemiacetalformel von Jackson und Oenslager[3]), die Formel von Valeur[4]), welche mit der von Posner[5]) auf Grund der Thieleschen[6]) Partialvalenztheorie aufgestellten übereinstimmt, wurden in der letzten Zeit um eine erhebliche Anzahl vermehrt. Während die genannten Forscher eine Bindung der Bestandteile durch normale Valenzen annehmen, weist Urban[7]) mit Recht darauf hin, daß es wahrscheinlich ist, daß wegen der äußerst leichten Zersetzlichkeit der Chinhydrone, Partialvalenzen die Bindung für die Bestandteile bilden. Auf Grund dieser Erwägungen stellte Urban folgende Formel auf:



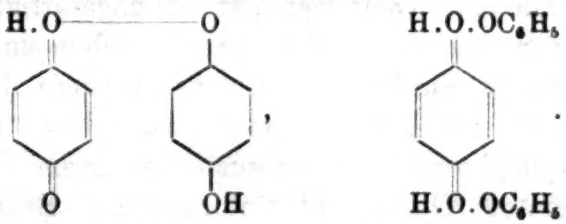
Bald darauf haben Willstätter und Piccard[8]) eine auf Nebenvalenzbindung fußende Chinhydronformel vorgeschlagen. Sie soll im Gegensatz zur Urbanschen Formel die Salzbildung

[1]) Z. f. Chem. 3, 39 (1867). [2]) Ber. 5, 849 (1872).
[3]) Ber. 28, 1614 (1895).
[4]) Ann. chim. phys. [7] 21, 560 (1900).
[5]) Ann. Chem. 336, 85 (1904). [6]) Ebenda 306, 87 (1899).
[7]) Wien. Mon. 28, 313 (1907). [8]) Ber. 41, 1464 (1908).

zum Ausdruck bringen, und verwendet einerseits die Residualvalenzen der Chinonsauerstoffatome, andererseits aber die Partialaffinitäten, die Phenole bei vielen Additionsreaktionen bekunden, zur Bindung der Bestandteile:



M. M. Richter[1]) erklärt die Chinhydrone für Oxoniumverbindungen mit vierwertigem Sauerstoff. Er gibt für Chinhydron und Phenochinon folgende Strukturbilder:



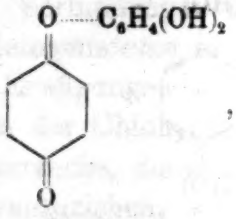
Für ihre Begründung führt er die Zusammensetzung derselben aus einem chinoiden und einem bezoiden Teil, die Fähigkeit (des Phenochinons) Salze zu bilden, und ferner den Umstand an, daß sie gestattet, die starke Farbenvertiefung nicht nur auf den chinoiden Chromophor, sondern auch auf die Anwesenheit von Hydroxylgruppen als chromophore Gruppen zurückzuführen. Ferner aber, wie schon erwähnt, insbesondere die Beobachtung, daß die Chinhydronbildung bei Einführung von negativen Gruppen erschwert, verlangsamt und schließlich ganz verhindert wird.[2]) Auch die Tatsachen, daß sich Chinon auch mit 2 Mol. Brenzkatechin und nur mit 1 Mol. p-Chlorphenol bzw. 1 Mol. α-Naphtol verbindet, sollen sich durch diese Formeln leicht erklären lassen.

Abgesehen davon, daß bei dieser Formulierung wieder normale Valenzen zur Bindung der Komponenten verwendet werden, lassen, wie A. Knorr[3]) zeigte, gewichtige Gründe diese Formel als wenig wahrscheinlich erscheinen.

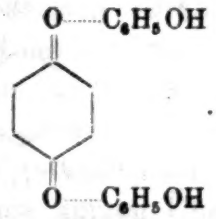
P. Pfeiffer[4]) schlägt in Anlehnung an die Wernersche

[1]) Ber. **43**, 3599 (1910). [2]) A. a. O.
[3]) Ber. **44**, 1503 (1911). [4]) Ann. Chem. **404**, 1 (1914).

Theorie eine Formel vor, welche gestattet, die Chinhydrone, die Metallsalz- und Säureverbindungen der Ketone und die Molekülverbindungen der Nitrokörper von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus zu betrachten.



Chinhydron



Phenochinon

Diese Formeln sollen besagen, daß die Carbonylsauerstoffatome der chinoiden Komponente an die ungesättigten Kohlenstoffatome der benzoiden Komponente gebunden sind. Zu dieser Auffassung wurde Pfeiffer insbesondere dadurch veranlaßt, daß es ihm gelang, sowohl aus einem Phenoläther (p p'-Diäthoxynaphtostilben), als auch aus einem aromatischen Kohlenwasserstoff (Durol) mit Chloranil bzw. Bromanil schön krystallisierende Chinhydrone zu erhalten.

Aus dieser kurzen Übersicht der im Laufe der Zeit für die Chinhydrone aufgestellten Formeln ist zu ersehen, daß sich dieselben den jeweils herrschenden Anschauungen über die Valenz anschließen, und mehr oder weniger vollständig die Eigenschaften dieser Körperklasse zum Ausdruck bringen.

Als charakteristische Merkmale für die Chinhydrone hat W. Schlenk[1]) folgende vier aufgestellt: 1. Bildungsweise durch einfache Addition der Komponenten. 2. Die Zusammensetzung aus einem chinoiden und einem benzoiden Teil. 3. Tiefe Färbung. 4. Leichte Spaltbarkeit.

Obwohl die Formel von P. Pfeiffer diesen Forderungen gegenüber den anderen aufgezählten Strukturbildern gut zu entsprechen scheint, scheint es mir doch nicht von Vorteil, die Chinhydrone in unmittelbare Beziehungen zu den Metallsalz- und Säureverbindungen der Ketone und den Molekülverbindungen der Nitrokörper zu bringen. Während im chinoiden Bestandteil Pfeiffer die Carbonylsauerstoffatome als Bindungsstellen annimmt, soll hingegen die benzoide Komponente, um

[1]) Ann. Chem. 368, 271 (1909).

genannten Beziehungen Rechnung zu tragen, mit den Nebenvalenzen der ungesättigten Kohlenstoffatome gebunden sein. Ich glaube doch, daß es bezüglich der Bindung der Bestandteile bei der sog. Chinhydronenbildung darauf ankommt, was an das Chinon addiert wird, und daß sich diesbezüglich ein Phenol ganz anders verhalten wird, als ein Kohlenwasserstoff. Bei den Chinhydronen im engeren Sinne, d. h. bei Additionsprodukten, die Chinone mit Phenolen bilden, wird man bei den Chinonen auf Grund von Erfahrungen annehmen können, daß als Bindungsstelle die Carbonylsauerstoffatome zu betrachten sind, bezüglich der Phenole aber ist anzunehmen, daß die Hydroxylgruppen bei der Bindung eine Rolle spielen werden. Die Existenz von Additionsverbindungen von Chloranil bzw. Bromanil mit Diäthoxynaphtostilben, sowie von Additionsprodukten der genannten Chinone und Durol sind meines Erachtens keine Gegenbeweise. Diäthoxynaphtostilben besitzt eine ungesättigte Äthylengruppe und beim Durol dürften die paraständigen nicht durch Methylgruppen substituierten Kohlenstoffatome infolge der Inanspruchnahme der anderen vier Kohlenstoffatome durch die Methylgruppen starke freie Valenz aufweisen. Es ist anzunehmen, daß an diesen Stellen die Bindung bei der Addition erfolgt.

Im folgenden will ich der Übersichtlichkeit halber zwischen eigentlichen und gemischten Chinhydronen unterscheiden. Als eigentliches Chinhydron wäre ein Additionsprodukt, bestehend aus einem Chinon und seinem zugehörigen Hydrochinon zu bezeichnen, es stellt also ein Zwischenprodukt bei der Reduktion eines Chinons zum Hydrochinon, oder bei Oxydation eines Hydrochinons zum Chinon dar. Als gemischtes Chinhydron hingegen wäre dann ein Additionsprodukt zu betrachten, das ein Chinon mit einem beliebigen Phenol, nur nicht mit dem aus ihm durch Reduktion erhaltenen zweiwertigen Phenol, bilden kann. Bei der Durchsicht der über Chinhydrone vorliegenden Literatur ist es auffällig, daß in den eigentlichen Chinhydronen auf je einen Carbonylwasserstoff eine Hydroxylgruppe kommt, während ein Abweichen hiervon ausschließlich bei gemischten Chinhydronen beobachtet wurde. Dies scheint nicht nur Zufall zu sein, sondern dürfte in innigem Zusammenhang mit obigen Darlegungen stehen. Im folgenden will ich

der Kürze halber das Chinon mit C und das Hydrochinon mit C.2H bezeichnen. Läßt man ein Chinon auf sein zugehöriges Hydrochinon einwirken, so können nur zwei Fälle eintreten, entweder es tritt Chinhydronbildung ein oder nicht.

$C + C.2H \longrightarrow (C + C.2H)$ [1]) Chinon + Hydrochinon

$C + C.2H$ Chloranil + Tetrachlorhydrochinon [2]).

Läßt man hingegen auf ein Chinon C_1 ein beliebiges Hydrochinon $C_2.2H$ einwirken, so sind vor allem vier Fälle möglich:

$C_1 + C_2.2H \longrightarrow (C_1 + C_2.2H)$ α-Naphtochinon + Hydrochinon [3])

$C_1 + C_2.2H$ β-Naphtochinon + Hydrochinon [4])

$(C_1.2H + C_2)$ Chinon + α-Hydronaphtochinon [3])

$C_1.2H + C_2$ Chinon + β-Hydronaphtochinon [4])

Gibt nun aber auch C_1 mit $C_1.2H$ und C_2 mit $C_2 2H$ ein Chinhydron, so können noch viel mehr Fälle eintreten. Welche Chinhydrone sich bilden werden, wird abhängig sein von den Mengenverhältnissen und ferner von der Größe der Affinitäten, die zwischen den einzelnen Chinonen und Hydrochinonen wirken. Auch wird das Bestreben bestehen, stets das gesättigste System zu bilden.[4]) Wie die Beobachtungen beim Chinon und α-Hydronaphtochinon zeigen, haben die eigentlichen Chinhydrone den Vorzug vor den gemischten.

Bei den eigentlichen Chinhydronen hält sich so zu sagen die Oxydations- und Reduktionskraft der Bestandteile die Wage. Ein gemischtes Chinhydron hingegen kann aus einem Chinon bestehen, das auf das mit ihm verbundene Hydrochinon oxydierend wirkt. Es fragt sich nun, wirkt das Chinon zuerst oxydierend auf Hydrochinon und treten dann die so neu gebildeten Körper zum gemischten Chinhydron zusammen, oder tritt zuerst Chinhydronbildung ein und erst bei der Spaltung desselben wird das ursprüngliche Chinon zum Hydrochinon und das Hydrochinon zum Chinon. Um diese Frage zu ent-

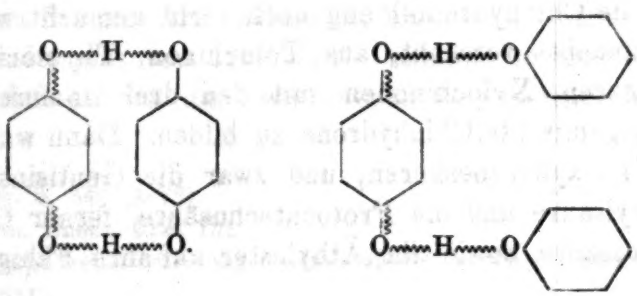
[1]) Die Chinhydronbildung soll durch die Klammern gekennzeichnet sein.

[2]) Ling u. Backer, a. a. O. [3]) Urban, a. a. O.

[4]) Siegmund, a. a. O. S. 1093, 1105.

scheiden, hat Valeur[1]) einerseits Thymochinon und Hydrochinon, andererseits Chinon und Thymohydrochinon trocken in einer Reibschale verrieben. Im ersten Fall beobachtete er unmittelbar die granatrote Färbung, die für das gemischte Chinhydron charakteristisch ist. Im letzteren Falle zeigte sich zuerst eine violette Färbung, die die Bildung von gewöhnlichem Chinhydron anzeigt. Die Versuche scheinen also zu beweisen, daß zuerst Reaktion eintritt und die so gebildeten Produkte dann erst das gemischte Chinhydron bilden. Diese Beobachtung steht auch mit der Formel von Pfeiffer in gutem Einklang, sie schließt aber dennoch nicht die Annahme der Bindung der Phenole durch ihre Hydroxylgruppen in den Chinhydronen aus, vielmehr spricht das Bestreben der Chinone, wenn möglich die Hydroxylwasserstoffatome der Phenole an sich zu reißen, für eine solche. Ferner ist auch bei den Chinhydronen, bei welchen mehr oder weniger als eine Hydroxylgruppe auf einen Chinonsauerstoff kommt, ein Zusammenhang durch das Verhältnis, in dem diese Gruppen zueinander stehen, unverkennbar.

Ich stelle mir vor, daß das Chinon in dem Bestreben, Hydroxylwasserstoffatome an sich zu nehmen, in jedem Phenol, das es nicht reduzieren kann, einen chinoiden Zustand zu erzeugen sucht, daran aber durch die benzoide Struktur des Phenolmoleküls gehindert wird.[2]) Ich halte daher für die beste Chinhydronformel die von Willstätter mit der Auflösung, daß der Chinonsauerstoff an den Hydroxylwasserstoff gebunden ist.

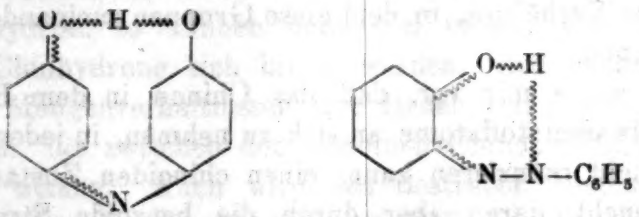


[1]) A. a. O.

[2]) Würde sich der chinoide Zustand auf den Phenolkern verteilen, so wäre die Verbindung meri-chinoid, wie es Willstätter für das Rot von Wurter annimmt.

Die durch Wellenlinien gekennzeichneten Bindungen werden ihrer Natur und Stärke nach von verschiedenen Faktoren abhängig sein. Vor allem von Anzahl, Natur und Stellung von Substituenten in den Kernen der Komponenten. Auch energetische Einflüsse, wie z. B. Wärme, werden eine große Wirkung haben.[1]) Außerdem wird aber auch die Stellung der Sauerstoffatome in den Komponenten zu berücksichtigen sein; denn so gibt z. B. nur das α-Naphtochinon, nicht aber das β-Naphtochinon mit Hydrochinon ein Chinhydron. Ferner gibt α-Naphtochinon mit Hydrochinon, nicht aber mit Resorcin ein Chinhydron. Endlich werden auch sterische Hinderungen die Chinhydronbildung erschweren oder hintanhalten können.

Durch die Formeln von A. v. Baeyer[2]) für die Triphenylmethanfarbstoffe ist eine Beziehung dieser zu den Chinhydronen geschaffen. Auch bei den Indophenolen und Indaminen, sowie bei den Azofarbstoffen[3]) kann man einen chinhydronartigen Zustand annehmen:



Es wären nun noch die anfangs erwähnten „Ausnahmen" auf Grund obiger Formel zu erörtern. Da das diesbezüglich der Literatur zu entnehmende Material nicht groß ist, und auch systematische Versuche über den Einfluß von Substituenten auf die Chinhydronbildung noch nicht gemacht wurden, so wurde zunächst versucht, aus Toluchinon, Thymochinon und den isomeren Xylochinonen mit den drei isomeren Dioxybenzolen gemischte Chinhydrone zu bilden. Dann wurden drei isomere Dioxybenzoesäuren, und zwar die Gentisinsäure, die β-Resorcylsäure und die Protocatechusäure, ferner Orcin und die Gallussäure sowie ihr Äthylester auf ihre Fähigkeit, mit

[1]) Ann. Chem. 368, 279 (1909); Ber. 42, 4594 (1909).

[2]) Ann. Chem. 354, 164 (1907); vgl. Willstätter, a. a. O.; auch H. Haakh, dies. Journ. [2] 82, 551 (1910).

[3]) Vgl. Gebhard, dies. Journ. [2] 84, 596 (1911); Bucherer, Lehrbuch der Farbenchemie S. 269 (1914).

p-Benzochinon gemischte Chinhydrone zu geben, geprüft. Auch das Verhalten von gechlorten Chinonen gegen Hydrochinon wurde untersucht.

Es sei hier bemerkt, daß die Zusammensetzung der Chinhydrone früher meist bloß durch Elementaranalysen zu ermitteln gesucht wurde. Daß dies zu den größten Irrtümern führen kann, zeigt die Annahme von Wichelhaus[1]), der glaubte, daß das gewöhnliche Chinhydron eine Verbindung von 2 Mol. Chinon und 1 Mol. Hydrochinon sei. Erst als Nietzki[2]) zeigte, daß Chinon durch Titration mit schwefeliger Säure und Jod bestimmt werden kann, konnte die richtige Formel aufgestellt werden. Elementaranalysen allein sind bei Chinhydronen, deren Komponenten sich nur wenig voneinander in ihrer Zusammensetzung unterscheiden, ganz ungeeignet zur Festlegung einer Formel. Am sichersten und einfachsten ist wohl die Bestimmung des Chinons durch Titration. Außer der angeführten, etwas umständlichen Methode von Nietzki sind jetzt einige gute Methoden bekannt, so die von Valeur[3]), welche für ätherische Lösungen von Willstätter und Majima[4]) modifiziert wurde, und die Methode von Knecht[5]) mit Titantrichlorid. Letztere wurde vom Verfasser auf das eingehendste geprüft, und sie kann wegen ihrer Einfachheit und Zuverlässigkeit bestens empfohlen werden. Sie wurde auch in vorliegender Arbeit verwendet und z. B. gefunden, daß das bereits bekannte gemischte Chinhydron aus Thymochinon und Hydrochinon[6]) die Komponenten nicht im Verhältnis 1:1, sondern in dem von 2:3 enthält. Da das Chinhydron als in granatroten, glänzenden, langen Prismen krystallisierend beschrieben wird, und auch der Schmelzpunkt von 136°—137° stimmt, so ist nicht anzunehmen, daß es sich um zwei verschiedene Körper handelt.

---

[1]) Ber. 5, 849 (1872).

[2]) Ann. Chem. 215, 132.

[3]) Compt. rend. 129, 552 (1899); vgl. Siegmund, dies. Journ. [2] 83, 554 (1911).

[4]) Ber. 43, 1174 (1910).

[5]) Ber. 43, 3455 (1910).

[6]) Jackson u. Oenslager, Am. Chem. Journ. 18, 20 (1894) Biltris, Bull. Acad. roy. Belg. [3] 35, 44 (1898); Valeur, Ann. chim. phys. [7] 21, 552 (1900).

Gemischte Chinhydrone aus Toluchinon und den drei isomeren Dioxybenzolen.

Das verwendete Toluchinon wurde durch Sublimation gereinigt und zeigte einen Schmp. von 64° (korr.).

a) Toluchinon + Hydrochinon.

Es wurden äquimolekulare Mengen der Komponenten verwendet; und zwar wurden 0,61 g Toluchinon in Petroläther und 0,55 g Hydrochinon in Äther auf dem Wasserbade gelöst und warm vermischt. Es schieden sich sofort 0,78 g (ca. 92%) rotbraune, metallisch glänzende Blättchen aus. Die Krystalle wurden mit Petroläther gewaschen, getrocknet und analysiert. Schmp. 133°—135°. Die Mutterlauge schied beim vollständigen Verdunsten an der Luft noch weitere Mengen gemischten Chinhydrons neben Chinon ab. Die Analyse (nach Knecht) zeigt, daß in dem gemischten Chinhydron auf 2 Mol. Toluchinon 3 Mol. Hydrochinon kommen.

I. 0,2024 g verbr. 22,6 ccm $TiCl_3$ (1 ccm = 0,003808 g Toluchinon).
II. 0 1590 g verbrauchten 17,7 ccm $TiCl_3$ (Titer wie bei I).
0,1919 g gaben 0,4737 g CO_2 und 0,0126 g H_2O.

1. $C_6H_3(CH_3)O_2 . C_6H_4(OH)_2 = C_{13}H_{12}O_4$.
2. $2\,C_6H_3(CH_3)O_2 . 3\,C_6H_4(OH)_2 = C_{31}H_{30}O_{10}$.
3. $C_6H_3(CH_3)O_2 . 2\,C_6H_4(OH)_2 = C_{19}H_{18}O_6$.

	Berechnet für:			Gefunden:	
	1.	2.	3.	I.	II.
Toluchinon	52,58	42,50	35,67	42,53	42,39 %
C	67,24	66,90	66,67	67,32	— „
H	5,17	5,23	5,26	5,36	— „ .

b) Toluchinon + Resorcin.

0,61 g Toluchinon in Petroläther, 0,55 g Resorcin in Äther gelöst, vermischt und etwas eingeengt, gaben 1,04 g (das sind ca. 91% für ein Chinhydron 1 : 1) hellrote Blättchen. Zers.-P. 77°—78°.

I. 0,1024 g verbr. 14,25 ccm $TiCl_3$ (1 ccm = 0,00376 g Toluchinon).
II. 0,0692 g verbrauchten 9,8 ccm $TiCl_3$ (Titer wie oben).

Berechnet für $C_6H_3(CH_3)O_2 . C_6H_4(OH)_2$:		Gefunden: I.	II.
Toluchinon	52,58	52,32	53,23 % .

c) Toluchinon + Brenzkatechin.

Die Lösung von 1 Mol. Toluchinon in Petroläther wird in die ätherische Lösung von 1 Mol. Brenzkatechin gegossen

und in einer mit Filtrierpapier bedeckten Schale verdunsten gelassen. Es bilden sich dunkelrote Nadeln. Schmp. 50° bis 51°. Ein Abscheiden von Toluchinon beim völligen Abdunsten wurde nicht beobachtet. Das Chinhydron ist äußerst leicht zersetzlich, schon bei gewöhnlicher Temperatur sublimiert das Toluchinon. Petroläther löst schon in der Kälte das Toluchinon heraus. Läßt man 1 Mol. Toluchinon auf 2 Mol. Hydrochinon in der oben beschriebenen Weise aufeinander einwirken, so bildet sich bloß ein dunkel gefärbtes Öl. Eine Chinhydronbildung findet nicht statt; die Komponenten scheiden sich beim Abdunstenlassen nebeneinander ab.

0,1427 g verbr. 28,75 ccm $TiCl_3$ (1 ccm = 0,00257 g Toluchinon).

Berechnet für $C_6H_3(CH_3)O_2 . C_6H_4(OH)_2$:	Gefunden:
Toluchinon 52,58	51,78 %.

Gemischte Chinhydrone aus Thymochinon und den drei isomeren Dioxybenzolen.

Das verwendete Thymochinon zeigte den richtigen Schmelzpunkt von 45°—46°.

a) Thymochinon + Hydrochinon.

1 Mol. Thymochinon, in Petroläther gelöst, wurde mit einer ätherischen Lösung von 1 Mol. Hydrochinon vermischt und etwas auf dem Wasserbad eingeengt, bis Krystallisation begann. Es wurden so rubinrote Nadeln mit Glasglanz erhalten. Zers.-P. 137°. Hat man zum Lösen des Hydrochinons zu wenig Äther angewandt, so fallen beim Vermischen der beiden Lösungen weiße Hydrochinonkrystalle aus; man setzt in diesem Falle noch etwas Äther zu und erhitzt am Wasserbad unter Rückfluß kurze Zeit. Die weißen Nadeln des ausgeschiedenen Hydrochinons gehen so bald in die prächtig roten Nadeln des gemischten Chinhydrons über. Läßt man die Mutterlauge verdunsten, so kann man neben der Abscheidung von weiterem gemischten Chinhydron deutlich die Krystallisation von überschüssigem Thymochinon wahrnehmen. Unter Berücksichtigung des aus der Mutterlauge abgeschiedenen Chinhydrons ist die Ausbeute, berechnet auf die durch die Analyse gefundene Zusammensetzung, ca. 85%.

0,1349 g verbr. 13,35 ccm $TiCl_3$ (1 ccm = 0,005056 g Thymochinon).
0,1275 g gaben 0,3259 g CO_2 und 0,0704 g H_2O.

1. $C_{10}H_{12}O_2 . C_6H_6O_2 = C_{16}H_{18}O_4$.
2. $2\,C_{10}H_{12}O_2 . 3\,C_6H_6O_2 = C_{38}H_{42}O_{10}$.
3. $C_{10}H_{12}O_2 . 2\,C_6H_6O_2 = C_{22}H_{24}O_6$.

Berechnet für:	1.	2.	3.	Gefunden: [1])
Thymochinon	59,85	49,84	42,71	50,03 %
C	70,07	69,30	68,75	69,71 „
H	6,56	6,38	6,25	6,13 „ .

b) Thymochinon + Resorcin.

Verreibt man Thymochinon und Resorcin im molekularen Verhältnis miteinander, so erhält man eine intensiv hellrot gefärbte krystallinische Masse. Unter dem Mikroskop sind neben roten Teilchen deutlich noch gelbe Teilchen von Thymochinon wahrzunehmen. Wäscht man die Masse am Filter mit Petroläther, so geht Thymochinon in Lösung. Erhitzt man die Masse mit Petroläther am Wasserbad unter Rückfluß, so geht alles Thymochinon in Lösung und Resorcin bleibt ungelöst zurück. Bringt man letzteres durch Ätherzusatz in Lösung und engt diese dann ein, so erhält man durch Impfen mit einem roten Krystallstück, das man durch Verdunsten von etwas der Lösung auf einem Uhrglase erhalten hat, eine hellrote, etwas klebrige, krystallinische Masse, welche keine einheitlichen Analysenresultate gibt. Der Zusammenhalt von Thymochinon und Resorcin in dem von diesen Komponenten gebildeten Chinhydron ist so gering, daß Petroläther das gesamte Thymochinon löst und Resorcin zurückbleibt. Das Chinhydron zersetzt sich bei 43°—45° und ist bei 55° vollständig geschmolzen.

0,1426 g verbr. 15,3 ccm $TiCl_3$ (1 ccm = 0,005056 g Thymochinon).

Berechnet für 1 : 1:	2 : 3:	Gefunden:
Thymochinon 59,85	49,85	54,60 % .

c) Thymochinon + Brenzkatechin.

Löst man 1 Mol. Thymochinon in Petroläther und 1 Mol. Brenzkatechin in Äther und vermischt beide Lösungen, so erhält man bei freiwilligem Eindunsten ein rotes Öl. Das Verdunsten wurde so lange fortgesetzt, bis der Geruch des Lösungsmittels und der des Thymochinons verschwunden war.

[1]) Valeur, a. a. O., fand C = 69,96 %, H = 6,96 % und gab dem Körper die Zusammensetzung $C_{10}H_{12}O_2 . C_6H_6O_2$.

Beim innigen Verreiben von Thymochinon und Brenzkatechin tritt unter Rotfärbung Verflüssigung ein.

	Berechnet für 2:3:	Gefunden:
Thymochinon	49,84	48,40 %.

Gemischte Chinhydrone aus den drei isomeren Xylochinonen und den Dioxybenzolen.

Das verwendete p-Xylochinon wurde von Kahlbaum bezogen und zeigte den Schmp. von 123°—124°. Meta- und ortho[1])-Xylochinon wurden aus den entsprechenden Xylidinen durch Oxydation mit Natriumbichromat und Schwefelsäure hergestellt. Die Ausbeute an o-Xylochinon ist äußerst gering. Sie wurden durch Sublimation gereinigt und zeigten die richtigen Schmelzpunkte, und zwar o-Xylochinon einen solchen von 55° und m-Xylochinon von 72°—73°.

a) p-Xylochinon + Hydrochinon.

0,34 g Xylochinon wurde in Petroläther und 0,27 g Hydrochinon in Äther gelöst und die Lösungen vermischt. Es fielen sofort 0,44 g rotbraune (monokline oder trikline) Nadeln aus. Schmp. 153°—156°. Die Ausbeute aus diesem Chinhydron ist daher, bezogen auf die durch die Analyse gefundene Zusammensetzung, quantitativ. Aus der Mutterlauge schied sich beim freiwilligen Abdunstenlassen Xylochinon aus.

0,1440 g verbrauchten 18,8 ccm $TiCl_3$ (1 ccm = 0,00297 g Xylochinon).
0,1712 g gaben 0,4242 g CO_2 und 0,0891 g H_2O.

1. $C_8H_8O_2 . C_6H_6O_2 = C_{14}H_{14}O_4$.
2. $2\,C_8H_8O_2 . 3\,C_6H_6O_2 = C_{34}H_{34}O_{10}$.
3. $C_8H_8O_2 . 2\,C_6H_6O_2 = C_{20}H_{20}O_6$.

Berechnet für:	1.	2.	3.	Gefunden:
Xylochinon	55,28	45,19	38,20	38,76 %
C	68,29	67,77	67,42	67,57 „
H	5,69	5,65	5,62	5,78 „ .

b) p-Xylochinon + Resorcin.

Es konnte kein Chinhydron erhalten werden.

c) p-Xylochinon + Brenzkatechin.

Die Herstellung des Chinhydrons geschah wie unter a, nur fiel dasselbe nicht gleich aus, sondern erst beim langsamen

[1]) Nölting u. Forel, Ber. 18, 2679 (1885).

Verdunsten in einer mit Papier bedeckten Krystallisierschale. Es bildet granatrote, monokline Krystalle, die Zwillingsbildungen aufweisen. Schmp. 87°.

0,1742 g verbrauchten 22,2 ccm $TiCl_3$ (1 ccm = 0,00297 g Xylochinon).

Berechnet für $C_8H_8O_2.2\,C_6H_6O_2$:		Gefunden:
p-Xylochinon	38,20	37,67 %.

d) m-Xylochinon + Hydrochinon.

Die Darstellung dieses Chinhydrons geschieht wie bei a. Es bildet fast schwarze, in der Durchsicht dunkelrote Blättchen. Schmp. 120°—121°.

0,0609 g verbrauchten 7,9 ccm $TiCl_3$ (1 ccm = 0,00297 g Xylochinon).

Berechnet für $C_8H_8O_2.2\,C_6H_6O_2$:		Gefunden:
Xylochinon	38,20	38,52 %.

e) m-Xylochinon + Resorcin.

Es konnte kein Chinhydron erhalten werden.

f) m-Xylochinon + Brenzkatechin.

Die Darstellung geschah wie bei c. Das Chinhydron bildet lange, rote Nadeln vom Schmp. 44°—45°.

0,0711 g verbrauchten 8,0 ccm $TiCl_3$ (1 ccm = 0,004244 g Xylochinon).
0,0188 g verbrauchten 2,25 ccm $TiCl_3$ (1 ccm = 0,004078 g Xylochinon).

Berechnet für $2\,C_8H_8O_2.3\,C_6H_6O_2$:		Gefunden:	
Xylochinon	45,19	47,76	48,71 %.

g) o-Xylochinon + Hydrochinon.

Darstellung wie bei a. Dieses Chinhydron bildet dunkelrote, glänzende Nadeln mit grünem Flächenschimmer. Schmelzpunkt 118°.

0,0915 g verbrauchten 11,95 ccm $TiCl_3$ (1 ccm = 0,00312 g Xylochinon).

Berechnet für $C_8H_8O_2.C_6H_6O_2$:		Gefunden:
Xylochinon	38,20	37,67 %.

h) o-Xylochinon + Resorcin.

Es konnte kein Chinhydron erhalten werden.

i) o-Xylochinon + Brenzkatechin.

Das Chinhydron wurde wie unter a angegeben dargestellt und bildete hellrote, glänzende Nadeln vom Schmp. 60°—62°.

I. 0,0744 g verbr. 7,15 ccm $TiCl_3$ (1 ccm = 0,004338 g Xylochinon).
II. 0,0566 g verbrauchten 5,42 ccm $TiCl_3$ (Titer wie oben).

	Berechnet für		Gefunden:	
	$2C_8H_8O_2.3C_6H_6O_2$:	$C_8H_8O_2.2C_6H_6O_2$:	I.	II.
Xylochinon	45,19	38,20	41,68	41,53 %.

Toluchinon + Toluhydrochinon.

Das Toluchinhydron erhielt Nietzki[1]) durch Vermischen der wäßrigen Lösungen der Komponenten im äquimolekularen Verhältnis und Ausschütteln mit Äther in feinen, fast schwarzen Nadeln. Es wurde nicht analysiert. Schmp. 52°. Ich erhielt es durch Vermischen einer ätherischen Toluhydrochinonlösung mit einer Lösung des Toluchinon (in geringem Überschuß) in Petroläther. Es zeigt das von Nietzki beschriebene Aussehen, schmilzt jedoch bei 96°—97° (korr.).

0,1011 g verbrauchten 12,95 ccm $TiCl_3$ (1 ccm = 0,003856 g Toluchinon).

Berechnet für $C_7H_8O_2 + C_7H_8O_2$:	Gefunden:
Toluchinon 49,59	49,93 %.

Thymochinon + Thymohydrochinon.

Thymochinhydron wurde beim langsamen Verdunstenlassen der im äquimolekularen Verhältnis in Äther gelösten Komponenten in dunkelvioletten, fast schwarzen Krystallen erhalten. Schmp. 64°. Es wurde bereits von Liebermann[2]) sowie von E. Kremser und N. Wakmann[3]) erhalten und beschrieben, aber nicht analysiert.

0,0379 g verbrauchten 7,9 ccm $TiCl_3$ (1 ccm = 0,002402 g Thymochinon).

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2.C_{10}H_{14}O_2$:	Gefunden:
Thymochinon 49,70	50,08 %.

p-Xylochinon + p-Xylohydrochinon.

Es konnte kein Chinhydron erhalten werden. Bringt man die Petrolätherlösung des Chinons mit der ätherischen Hydrochinonlösung zusammen, so tritt weder eine Farbenvertiefung auf, noch scheiden sich andere Krystalle (abgesehen von Spuren kleiner dunkler Krystalle, die wahrscheinlich von Verunreinigungen der Komponenten herrührten) als die der Komponenten

[1]) Ber. 10, 834 (1877). [2]) Ber. 18, 3196 (1885).
[3]) Pharm. Review 26, 329; Chem. Centr. 1910, I, S. 24.

beim Verdunsten ab. Auch beim innigen Verreiben der beiden Substanzen in der Reibschale tritt keine Reaktion ein.

Tabelle A.

	Benzochinon	Toluchinon	Thymochinon	Xylochinone		
				p	m	o
Hydrochinon	grün 1:1 [1])	rotbraun 2:3	rubinrot 2:3	rotbraun 1:2	fast schwarz, in der Durchsicht dunkelrot 1:2	dunkelrot 1:2
Resorcin	dunkelrot 1:1	hellrot 1:1	hellrot, zwischen 1:1 und 2:3	—	—	—
Brenzkatechin	a) grün [2]) 1:1 b) rot 1:2	dunkelrot 1:1	rotes Öl 2:3 (?)	granatrot 1:2	hellrot 2:3 (?)	hellrot 2:3 (?)

Einwirkung von gechlorten Chinonen auf Hydrochinon.

a) Monochlorchinon + Hydrochinon.

Das Monochlorchinon wurde nach den Angaben von Levy und Schultz[3]) hergestellt und in hellgelben (nicht wie angegeben gelbroten) Krystallen vom Schmp. 57° erhalten. Über die Reaktion zwischen Monochlorchinon und Hydrochinon liegen schon verschiedene Versuche vor. So haben Ling und Baker[4]) aus Hydrochinon und Chlorchinon im molekularen Verhältnis aus ätherischer Lösung unter Erwärmen bronzefarbene Blättchen vom Schmp. 130° erhalten, aus Chloroform umkrystallisiert Schmp. 130°—135°. Auf Grund einer Chlorbestimmung nehmen sie an, daß das Chinhydron folgender-

[1]) Verhältnis der Komponenten.

[2]) Das grüne Chinhydron aus Benzochinon und Brenzkatechin wurde schon vor K. H. Mayer (a. a. O.), von Clermont u. Chautard, Compt. rend. 102, 1072 (1886), hergestellt und durch Elementaranalyse die richtige Zusammensetzung 1:1 gefunden.

[3]) Ann. Chem. 210, 139 (1881).

[4]) Journ. Chem. Soc. 63, 1314 (1893).

maßen zusammengesetzt ist: $C_6H_3ClO_2.C_6H_4(OH)_2$. Sie geben ferner an, daß es beim Kochen mit Petroläther in ein Gemisch von gewöhnlichem Chinhydron und von Dichlorchinhydron übergeht. J. Schmidlin[1]) hält dieses Monochlorchinhydron für ein Gemisch, dessen Schmelzpunkt je nach der Art der Darstellung und des Lösungsmittels sich ändert. Ich habe dem gegenüber gefunden, daß wenn die kalten Lösungen von Chlorchinon in Petroläther und Hydrochinon in wenig Äther im molekularen Verhältnis miteinander vermischt werden, man schöne bronzefarbene Krystalle vom Schmp. 123°—124° erhält, welche, unter dem Mikroskop betrachtet, ein durchaus einheitliches Aussehen zeigen. Proben von verschiedenen Versuchen wurden analysiert.

0,1189 g verbrauchten 15,4 ccm $TiCl_3$ (1 ccm = 0,00355 g Chlorchinon).
0,0347 g verbrauchten 7,9 ccm $TiCl_3$ (1 ccm = 0,002014 g Chlorchinon).
0,0346 g verbrauchten 5,6 ccm $TiCl_3$ (1 ccm = 0,002014 g Chlorchinon).
0,1830 g gaben 0,3952 g CO_2 und 0,0632 g H_2O.
0,1708 g gaben 0,0827 g AgCl.

Berechnet für $2C_6H_3ClO_2.3C_6H_4(OH)_2$:		Gefunden:		
Chlorchinon	46,34	45,98	45,85	45,85 %
C	58,54	58,89 %		
H	3,90	3,84 „		
Cl	11,54	11,98 „ .		

Beim langsamen Verdunsten der Mutterlauge von obigem Ansatz kann man deutlich das Auskrystallisieren des überschüssigen Chlorchinons wahrnehmen.

b) m-Dichlorchinon + Hydrochinon.

Das m-Dichlorchinon wurde nach den Angaben von Kehrmann und Tiesler[2]) durch Oxydation von Trichlorphenol in langen, gelben Nadeln vom Schmp. 120° erhalten.

0,88 g Dichlorchinon, in Petroläther gelöst, wurden mit 0,55 g einer ätherischen Hydrochinonlösung vermischt. Es schieden sich sofort 0,5 g grüne Krystalle vom Schmelzpunkt 165° aus.

0,1722 g gaben 0,0062 g AgCl, entsprechend 0,89 % Cl.
0,0875 g verbrauchten 14,2 ccm $TiCl_3$ (1 ccm = 0,002907 g Chinon), entsprechend 47,8 % Chinon, für gewöhnliches Chinhydron berechnen sich 49,54 % Chinon.

---

[1]) Ber. 44, 1704 (1911). [2]) Dies. Journ. [2] 40, 481.

Kocht man die Krystalle mit Benzol und läßt etwas erkalten, so scheiden sich weiße Nadeln ab, welche den Schmelzpunkt von Hydrochinon zeigen. Das Produkt stellt also ein etwas verunreinigtes, gewöhnliches Chinhydron dar.

Beim Verdunsten der Mutterlauge erhält man lange, braune Nadeln mit rötlichem Schimmer, die sich identisch erwiesen mit dem von Ling und Baker hergestellten m-Tetrachlorchinhydron. Schmp. 135°. Zur Kontrolle wurde dieses Chinydron aus den Komponenten hergestellt und zeigte die von Ling und Backer angegebene Zusammensetzung.

0,1197 g verbr. 12,72 ccm $TiCl_3$ (1 ccm = 0,00474 g Dichlorchinon).

Berechnet für $C_6H_2Cl_2O_2.C_6H_4Cl_2O_2$:		Gefunden:
Dichlorchinon	50,11	50,30 %:

c) Trichlorchinon + Hydrochinon.

Die zwei Substanzen wurden, wie bei vorstehendem Versuch beschrieben, aufeinander einwirken gelassen. Es schieden sich grüne Krystalle vom Schmp. 167° ab, die sich als gewöhnliches Chinhydron erwiesen.

0,0502 g verbrauchten 16,3 ccm $TiCl_3$ (1 ccm = 0,001526 g Chinon).

Berechnet für $C_6H_4O_2.C_6H_6O_2$:		Gefunden:
Chinon	49,54	49,56 %.

d) Tetrachlorchinon + Hydrochinon.

Das Chloranil wurde in Benzol gelöst und die ätherische Hydrochinonlösung langsam zutropfen gelassen. Es schied sich gewöhnliches Chinhydron aus. Schmp. 164°.

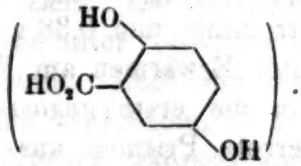
0,0509 g verbrauchten 14,22 ccm $TiCl_3$ (1 ccm = 0,001732 g Chinon).

Berechnet für $C_6H_4O_2.C_6H_6O_2$:		Gefunden:
Chinon	49,54	48,39 %.

Aus den Mutterlaugen schieden sich beim Verdunstenlassen neben gelben Blättchen von Chloranil weiße Krystalle vom Schmp. 230° aus. Der Schmelzpunkt des Tetrachlorhydrochinons ist 232°.

Gemischte Chinhydrone aus Benzochinon und Dioxycarbonsäuren.

a) Chinon + Gentisinsäure,



0,27 g Chinon wurden in Petroläther und 0,38 g Gentisinsäure wurden in Äther unter Erwärmen am Wasserbade gelöst und die Lösungen vermischt. Es fielen sofort 0,44 g eines gemischten Chinhydrons in dunkelroten, fast schwarzen Nadeln aus. Es zeigte keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern zersetzte sich beim Erhitzen allmählich unter Braunfärbung.

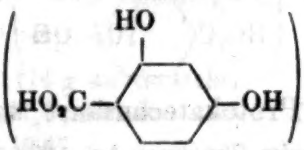
Läßt man die Mutterlauge vollständig verdunsten, so krystallisiert neben weiterem gemischten Chinhydron Chinon aus.

0,0857 g verbrauchten 6,8 ccm $TiCl_3$ (1 ccm = 0,0033 g Chinon).
0,0788 g verbrauchten 6,2 ccm $TiCl_3$ (Titer wie oben).
0,1791 g gaben 0,3808 g CO_2 und 0,0584 g H_2O.

1. $C_6H_4O_2 . C_7H_6O_4 = C_{13}H_{10}O_6$.
2. $2\,C_6H_4O_2 . 3\,C_7H_6O_4 = C_{33}H_{26}O_{14}$.
3. $C_6H_4O_2 . 2\,C_7H_6O_4 = C_{20}H_{16}O_{10}$.

Berechnet für:	1.	2.	3.	Gefunden:	
Chinon	41,22	31,86	25,96	26,18	25,97 %
C	59,54	58,41	57,69	57,98 %	
H	3,81	3,83	3,84	3,62 „	

b) Chinon + β-Resorcylsäure,



Aus der Literatur ist zu entnehmen, daß β-Resorcylsäure aus Äther in Nadeln mit 3 Mol. Wasser, aus Wasser mit $^1/_2$ Mol. Wasser in Prismen oder mit $2^1/_2$ Mol. Wasser in Nadeln krystallisiert. Sie hält stets $1^1/_2$ Mol. Wasser zurück, von dem es an der Luft 1 Mol. verliert. Schmp. wasserfrei 204°—206°.

Käufliche β-Resorcylsäure wurde entwässert durch Trocknen bei 110° bis zur Gewichtskonstanz.

0,9952 g verloren so 0,1428 g an Gewicht.

Berechnet für $C_7H_6O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$:		Gefunden:
Wasser	14,35	14,91 %.

Zur Herstellung eines gemischten Chinhydrons wurden 0,27 g Chinon in Petroläther und 0,38 g entwässerte β-Resorcylsäure in Äther unter Erwärmen am Wasserbad gelöst und die zweite Lösung in die erste gegossen. Es fielen sofort 0,3 g kleine, zinnoberrote Prismen aus. Sie zeigten keinen scharfen Schmelzpunkt; bei 137° beginnen sie farblos zu werden, beim weiteren Erhitzen werden sie schwarz.

0,0625 g verbrauchten 5,9 ccm $TiCl_3$ (1 ccm = 0,002706 g Chinon).

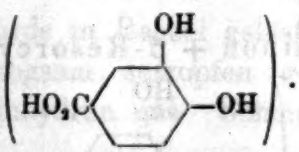
Berechnet für $C_6H_4O_2.2C_7H_6O_4$:		Gefunden:
Chinon	25,96	25,54 %.

Auch mit der wasserhaltigen β-Resorcylsäure konnte ein gemischtes Chinhydron erhalten werden, das dem aus der wasserfreien Säure hergestellten im Äußern vollständig glich. Die Analyse ergab auch die Übereinstimmung in der Zusammensetzung. Die Darstellung geschah wie oben.

0,0810 g verbrauchten 7,78 ccm $TiCl_3$ (1 ccm = 0,002669 g Chinon).
0,1935 g gaben 0,4097 g CO_2 und 0,0674 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_4O_2.2C_7H_6O_4$:		Gefunden:
Chinon	25,96	25,63 %
C	57,69	57,74 „
H	3,84	3,87 „ .

c) Chinon + Protokatechusäure,



Die verwendete Protokatechusäure wurde entwässert.

0,4525 g verloren beim Trocknen bei 110° 0,0517 g an Gewicht.

Berechnet für $C_7H_6O_4 + H_2O$:		Gefunden:
Wasser	10,46	11,42 %. [1])

Die wasserfreie Säure zeigte den richtigen Schmp. von 199°.

Die Herstellung eines gemischten Chinhydrons geschah wie beim vorigen. Hat man etwas zu wenig Äther zum Lösen

[1]) Dieser zu hohe Betrag dürfte auf Sublimation der Säure zurückzuführen sein.

der Säure genommen, so fällt dieselbe leicht beim Mischen mit der Chinon-Petroläther-lösung aus. Man setzt in diesem Falle noch etwas Äther hinzu und erwärmt unter Rückfluß am Wasserbad kurze Zeit. Es scheiden sich so dunkelrote, kleine Krystalle aus, die unter vorheriger starker Braunfärbung bei 179°—180° schmelzen. Läßt man die Mutterlauge obigen Ansatzes (1 : 1) langsam verdunsten, so bilden sich am Boden der Schale schwarze Körner, während am Rande sich hellrote Nadeln abscheiden (vielleicht ein gemischtes Chinhydron mit größerem Chinongehalt).

0,0534 g verbrauchten 5,2 ccm $TiCl_3$ (1 ccm = 0,002669 g Chinon).
0,1160 g gaben 0,2433 g CO_2 und 0,0397 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_4O_2.2C_7H_6O_4$:		Gefunden:
Chinon	25,96	25,98 %
C	57,69	57,20 „
H	3,84	3,80 „ .

Die wasserhaltige Protokatechusäure gab auf dieselbe Weise wie die wasserfreie ein gemischtes Chinhydron, welches wasserfrei war und sich mit dem vorhergehenden Chinhydron als identisch erwies. Schmp. 180°.

0,0588 g verbrauchten 5,8 ccm $TiCl_3$ (1 ccm = 0,002669 g Chinon).

Berechnet für $C_6H_4O_2.2C_7H_6O_4$:		Gefunden:
Chinon	25,96	26,32 % .

Chinon + Orcin.

Da das wasserhaltige Orcin schon bei 58° schmilzt, wurde zuerst bei 30°—40° vorgetrocknet und dann allmählich die Temperatur bis auf 60°—70° gesteigert. Die wasserfreie Verbindung zeigte den Schmp. 107°.

0,8501 g verloren 0,1116 g an Gewicht.

Berechnet für $C_7H_8O_2 + H_2O$:		Gefunden:
Wasser	12,67	13,12 % .

Da das wasserfreie Orcin sehr schnell Wasser anzieht, wurde zum Lösen desselben (1 Mol.) durch Destillation über Natrium wasserfrei gemachter Äther verwendet. Diese Lösung wurde dann in eine Lösung von Chinon (1 Mol.) in Petroläther eingetragen. Es schieden sich nach einigem Stehen dunkelrote, glänzende Prismen aus. Die Substanz beginnt bei 83° bis 84° weich zu werden unter Zersetzung und ist bei 104° vollständig geschmolzen.

Zur Analyse wurde die Substanz im Exsiccator über Phosphorpentoxyd 1—2 Stunden lang getrocknet.

0,0588 g verbr. 10,28 ccm $TiCl_3$ (1 ccm = 0,004666 g Chinon).
0,1250 g gaben 0,3069 g CO_2 und 0,0556 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_4O_2.C_7H_8O_2$:		Gefunden:
Chinon	46,55	46,12 %
C	67,24	66,96 „
H	5,17	4,94 „ .

Auch das wasserhaltige Orcin gibt ein Chinhydron. Beim Eintragen einer Lösung des Orcins in Äther in eine Lösung von Chinon in Petroläther schieden sich sofort rote Öltröpfchen, die von kleinen roten Krystallen durchsetzt waren, aus. Es wurde von diesen abgegossen und die Lösung langsam freiwillig verdunsten gelassen. Es bildeten sich so schöne dunkelrote, farnkrautartige Krystalle.

0,0634 g verbrauchten 10,3 ccm $TiCl_3$ (1 ccm = 0,002669 g Chinon).

Berechnet für $C_6H_4O_2.C_7H_8O_2 + H_2O$:		Gefunden:
Chinon	43,20	43,36 % .

Chinon + Gallussäure.

4,3175 g wurden bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Gewichtsverlust 0,4133 g.

Berechnet für $C_7H_6O_5 + H_2O$:		Gefunden:
Wasser	9,57	9,57 % .

0,27 g Chinon und 0,42 g wasserfreie Gallussäure wurden in Essigäther gelöst und die Lösung in einer Schale langsam bei gewöhnlicher Temperatur abdunsten gelassen. Anfänglich scheiden sich am Rand schön rote Krystalle aus (wahrscheinlich ein gemischtes Chinhydron), bald aber bilden sich braune Krusten, und wenn fast völlig abgedunstet, hinterbleibt ein braunes Öl, das von grünen, gut ausgebildeten Krystallen durchsetzt ist. Sie wurden nach Waschen mit Petroläther analysiert.

0,0236 g verbrauchten 4,08 ccm $TiCl_3$ (1 ccm = 0,00283 g Chinon).

Berechnet für $C_6H_4O_2.C_6H_6O_2$:		Gefunden:
Chinon	49,54	48,92 % .

Die Analyse, wie auch der Schmelzpunkt und das Aussehen zeigen, daß es sich um gewöhnliches Chinhydron handelt. Das Chinon wirkt oxydierend auf die Gallussäure und ver-

wandelt sich dabei in gewöhnliches Chinhydron. Die wasserhaltige Gallussäure gibt dasselbe Resultat.

Chinon + gallussaures Äthyl.

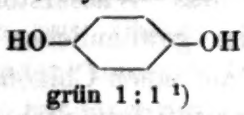
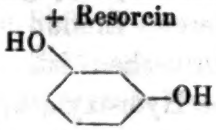
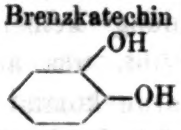
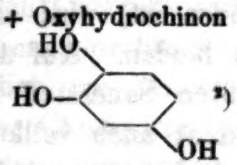
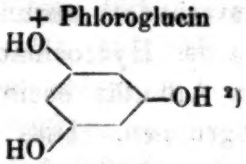
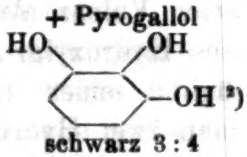
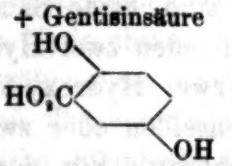
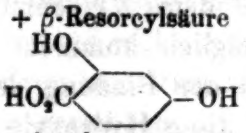
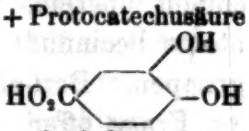
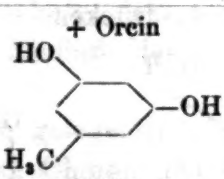
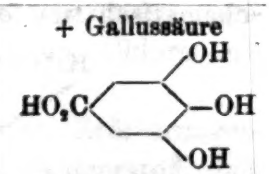
Chinon und gallussaures Äthyl wurden in Essigäther gelöst aufeinander einwirken gelassen. Es bildete sich beim Abdunsten der Lösung gewöhnliches Chinhydron.

0,0712 g verbrauchten 12,5 ccm $TiCl_3$ (1 ccm = 0,00283 g Chinon).

Berechnet für $C_6H_4O_2 . C_6H_6O_2$:		Gefunden:
Chinon	49,54	49,68 %.

Tabelle B.

Benzochinon

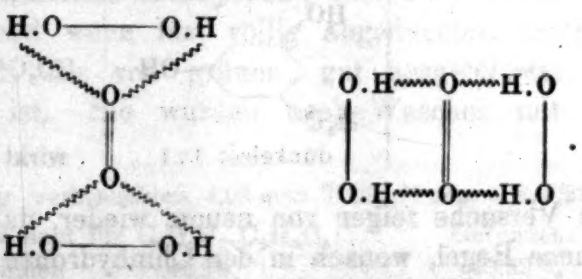
+ Hydrochinon  grün 1 : 1 [1]	+ Resorcin  rot 1 : 1	Brenzkatechin  grün 1 : 1, rot 1 : 2
+ Oxyhydrochinon  grün 3 : 4	+ Phloroglucin  rot 3 : 2	+ Pyrogallol  schwarz 3 : 4
+ Gentisinsäure  dunkelrot, fast schwarz 1 : 2	+ β-Resorcylsäure  zinnoberrot 1 : 2	+ Protocatechusäure  dunkelrot 1 : 2
–	+ Orcin  dunkelrot 1 : 1	+ Gallussäure  wirkt reduzierend

Diese Versuche zeigen von neuem wieder, daß die früher angenommene Regel, wonach in den Chinhydronen und Phenochinonen stets eine Hydroxylgruppe auf jeden Chinonsauerstoff

[1]) Additionsverhältnis von Chinon : Phenol.

[2]) Siegmund, dies Journ. [2] 83, 553 (1911); vgl. Clermont u. Chautard, a. a. O.

komme, nicht aufrecht zu erhalten ist. Sie zeigen aber auch, daß die Addition nicht willkürlich erfolgt. In den gemischten Chinhydronen aus Toluchinon, Thymochinon und den Xylochinonen ist, wie die stöchiometrischen Verhältnisse in Tabelle A übersichtlich zeigen, deutlich der Einfluß der Alkylgruppen auf das Additionsvermögen des Chinons zu erkennen. Ein Molekül eines Xylochinons addiert doppelt so viel Moleküle Hydrochinon wie ein Molekül Benzochinon. Das Toluchinon und das Thymochinon nehmen mit dem Additionsverhältnis von 2:3 eine Zwischenstellung ein. Daß sich das Thymochinon gleich dem Toluchinon, und nicht wie die Xylochinone verhält, zeigt, daß die Isopropylgruppe bei der Chinhydronbildung keinen anderen Einfluß als das Wasserstoffatom ausübt, was auch einzusehen ist. Beim gewöhnlichen Chinhydron kommt je eine Hydroxylgruppe auf einen Chinonsauerstoff. Da im Toluchinon der eine Sauerstoff bezüglich seiner freien Valenz als unverändert anzunehmen ist, wird er auch eine Hydroxylgruppe des Hydrochinons binden. Auf den bezüglich seiner freien Affinität beeinflußten Sauerstoff kämen dann zwei Hydroxylgruppen. Dies stimmt auch vollkommen mit dem Additionsverhältnis bei den Xylochinonen mit Hydrochinon überein, von dem Xylochinon sind beide Sauerstoffatome beeinflußt, folglich kommen auf jeden zwei Hydroxylgruppen. Bezüglich der Bindung der zwei Hydroxyle bleibt die Frage offen, ob diese Hydroxyle denselben oder zwei verschiedenen Hydrochinonmolekülen angehören. Für das Xylochinon -hydrochinon könnte man diese zwei Möglichkeiten schematisch wie folgt ausdrücken:



Die entsprechenden Formeln für das Tolu- bzw. Thymohydrochinon lassen sich im Raume gut vorstellen.

Nach den eingangs gemachten Erörterungen muß man annehmen, daß die den Methylgruppen benachbarten Chinon-

sauerstoffatome bezüglich der freien Valenz zwar geschwächt, ihre Additionsfähigkeit sauren Gruppen gegenüber durch die basisch wirkenden Methylgruppen verstärkt wird. Man kann also so zu sagen im gewöhnlichen Chinhydron durch Einführung zweier Methylgruppen in den Chinonkern die Additionsfähigkeit jedes Carbonylsauerstoffes um eine Hydroxylgruppe erhöhen. Wie Tabelle B zeigt, erreicht man den gleichen Effekt bei gleicher chinoider Komponente durch Einführung einer Carboxylgruppe in die benzoide Komponente. Bei den Chinhydronen aus Benzochinon und den dreiwertigen Phenolen kommt die Beziehung zwischen der Anzahl der Chinonsauerstoffatome und der Phenolhydroxyle auch deutlich zum Ausdruck. So wurde gefunden, daß diese Gruppen bei dem Chinhydron aus Chinon und Phloroglucin im Verhältnis 1:1 zueinander stehen. In den gemischten Chinhydronen, die Chinon mit Oxyhydrochinon und mit Pyrogallol bildet, kommen auf jeden Chinonsauerstoff zwei Hydroxylgruppen.

Monochlorchinon verhält sich Hydrochinon gegenüber anfänglich wie Toluchinon, indem es mit demselben ein gemischtes Chinhydron, in welchem die Komponenten im selben Verhältnis zueinander stehen, bildet. Dieses Chinhydron ist in Lösungen jedoch sehr unbeständig; indem das Chlorchinon auf das Hydrochinon oxydierend wirkt, bildet sich ein Gemisch von gewöhnlichem Chinhydron und Dichlorchinhydron. m-Di-, Tri- und Tetrachlorchinon vermögen mit Hydrochinon keine gemischten Chinhydrone zu bilden, sie wirken auf letzteres sofort reduzierend. Dies Verhalten kann man gut durch die Erhöhung der Verwandtschaft der Chinonsauerstoffe zum Wasserstoff durch den Einfluß des negativen Chlors erklären.

J. Schmidlin[1]) sagt gelegentlich seiner Erörterungen über die Reaktion zwischen Chinon und Chlorwasserstoff, daß bei allen Chinhydronen und ähnlichen Verbindungen, bei denen die Hydrochinonkomponente von der Chinonkomponente verschieden ist, die Möglichkeit offen bleibt, daß infolge innerer Oxydation zwei Chinone und zwei Hydrochinone entstehen, die ein Gemisch von vier verschiedenen Chinhydronen bilden

[1]) A. a. O.

können. Diese Ansicht gilt für das Monochlorchinhydron, da die Reaktion

$$C_6H_3ClO_2 + C_6H_4(OH)_2 \rightleftharpoons C_6H_3Cl(OH)_2 + C_6H_4O_2$$

umkehrbar ist. Für die meisten in dieser Arbeit hergestellten gemischten Chinhydrone gilt sie jedoch nicht, da die entsprechenden Reaktionen nicht umkehrbar sind, z. B.

$C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)(OH)_2 + C_6H_4O_2 = C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)O_2 + C_6H_4(OH)_2$.

Diese Reaktion verläuft nur im Sinne der Gleichung und nicht umgekehrt. Auch zeigen die einzelnen Chinhydrone unter dem Mikroskope ein durchaus einheitliches Gepräge, und man kann sich ihrer zu qualitativen mikrochemischen Analysen[1]) auf das beste bedienen.

Über die Einwirkung der drei isomeren Aminophenole auf α-Naphtochinon;

von

Emil Grossmann.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für Chem. Technologie organ. Stoffe d. k. k. Techn. Hochschule in Wien.]

Wie aus der vorhandenen Literatur über die Reaktion zwischen Aminen und Chinonen der Naphtalinreihe zu entnehmen ist, führt die Einwirkung zumeist zu den wohl charakterisierten Anilidochinonen.

Die Arbeiten von Plimpton[2]), Elsbach[3]), Leicester[4]), Balzer[5]), Zincke-Kegel[6]), Liebermann und Schlossberg, Miller, Hughes, Meldola[7]), Kronfeld[8]) und Hauschka[9]), in welchen die verschiedensten Aminbasen mit α-Naphtochinon, sowie mit dessen Halogen-, Oxy- und Aminoderivaten in Reaktion gebracht wurden, führen zu den über-

---

[1]) Vgl. H. Behrens, Mikrochemische Analyse organ. Verb., 1895. Erstes Heft.

[2]) Ber. 12, 1645.
[3]) Ber. 15, 690, 1810.
[4]) Ber. 23, 1797, 2797.
[5]) Ber. 14, 1901.
[6]) Ber. 21, 1039.
[7]) Ber. 32, 2101.
[8]) Ber. 17, 715.
[9]) Dies. Journ. [2] 90, 447.

einstimmenden Resultaten in der Entstehung von Monaniliden vom Typus

$$C_{10}H_5\begin{cases} NHR & (\beta) \\ O & (\alpha) \\ O & (\alpha) \end{cases},$$

wo im Chinonkern ein Wasserstoffatom durch den Aminrest substituiert ist. In der Naphtalinreihe sind bisher nur vereinzelte Fälle einer Anilbildung und zwar in der β-Naphtochinonreihe bekannt, ebenso Anilidonaphtochinonanile, wo also ein primäres Amin in der Weise auf das Naphtochinon einwirkt, daß die Aminogruppe mit dem Chinonsauerstoff in Reaktion tritt, im zweiten Falle, der Anilidoanilbildung, zwei Moleküle Amin in zweifacher Weise einwirken.

In der α-Naphtochinonreihe sind also nur Monanilide bekannt; da der Aminrest nur die 2- oder 3-Stellung ersetzen kann, andererseits aber bisher bei der Bildung von Dianiliden in der Benzochinonreihe die zweifache Substituierung nur bei unbesetzter p-Stellung erfolge, so scheint ein zweifacher Eintritt von Aminresten in der o-Stellung auch im Naphtochinon ausgeschlossen.

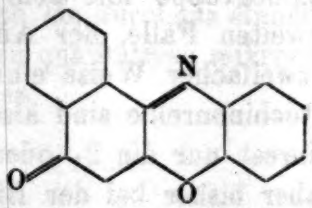
Meine Aufgabe sollte es nun sein, die drei isomeren Aminophenole auf α-Naphtochinon einwirken zu lassen. Mit Rücksicht auf die oben erwähnte Eigenschaft des α-Naphtochinons führte ich meine Versuche in alkoholischer Lösung mit dem Verhältnis der Komponenten 2 Mol. α-Naphtochinon und 1 Mol. Aminophenol durch. Es tritt je 1 Mol. Chinon mit je einem Molekül Aminophenol unter Bildung des Monanilids zusammen, während das zweite angewandte Chinonmolekül als Oxydationsmittel dient.

Zincke und Hebebrand[1]) haben in einer Arbeit „zur weiteren Charakterisierung der Chinone", die Einwirkung von Aminophenolen auf Benzochinon ausgedehnt. Sie kamen zu dem Ergebnis, wenn die Aminogruppe und die Hydroxylgruppe im Aminophenol in p- oder m-Stellung stehen, die Dianilidobenzochinone entstehen, hingegen bei o-Stellung dieser Gruppen das Benzochinon auf das Aminophenol oxydierend wirkt unter Bildung von Basen, in welchen mehrere Moleküle Aminophenol, sowohl unter Beteiligung der Aminogruppe, als auch

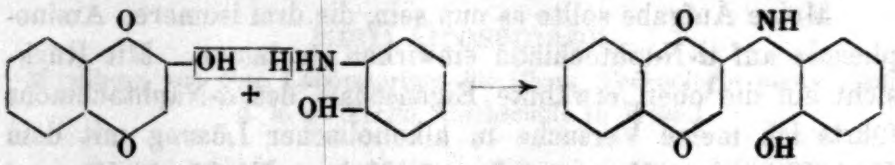
[1]) Ann. Chem. 226, 60.

der Hydroxylgruppe zu einem mehrfachen Ringkomplex oxydiert werden. Ich erhielt bei meinen Versuchen durchwegs mit allen drei Isomeren des Aminophenols Oxyanilido-α-naphtochinone, also ebenso auch beim o-Aminophenol, da das α-Naphtochinon gegen o-Aminophenol geringer oxydierend wirkt, als das Benzochinon, welches in diesem Falle die Anilidbildung verhindert.

Kehrmann[1]), welcher bei der Einwirkung von β-Oxy-α-naphtochinon auf o-Aminophenol in essigsaurer Lösung zu dem α-Naphtophenoxazon



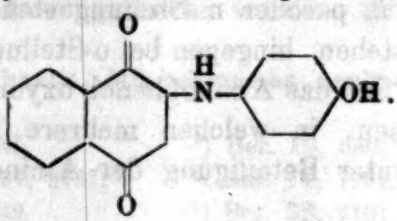
gelangte, führt an, daß bei Durchführung der Reaktion in alkoholischer Lösung gleichzeitig eine Substanz daneben entstehe, die dem Anilid entspreche, welche durch Wasseraustritt aus β-Oxy-α-naphtochinon und o-Aminophenol entsteht:



Die von mir bei meinen Versuchen erhaltenen Oxyanilido-α-naphtochinone sind im allgemeinen schön krystallisierende Substanzen, welche sich in bezug auf Löslichkeit, Aussehen, Farbe und chemisches Verhalten ziemlich gleichen. Sie tragen vermöge der enthaltenden Hydroxylgruppe den Typus eines Phenols.

Experimenteller Teil.

p-Oxy-2-anilido-α-naphtochinon,



[1]) Ber. 28, 354.

Es wurden die heißen, alkoholischen Lösungen von α-Naphtochinon und p-Aminophenol im Verhältnis 2 Mol. zu 1 Mol. vereinigt, wodurch eine tiefe Rotfärbung entstand. Die Lösung wurde zur Vervollständigung der Reaktion mehrere Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, daselbst langsam erkalten gelassen, wobei sich eine krystallinische, rot gefärbte Masse abschied. Dieselbe wurde abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen, bis die Waschflüssigkeit farblos durchging, weiter mit warmem Petroläther, dann mit Alkohol–Äther überdeckt. Der Niederschlag wurde in heißem Alkohol wieder gelöst und durch Abkühlen umkrystallisiert, wobei das Anilidochinon rein, einheitlich in schönen dunkelroten Nadeln erhalten wurde, die nach dem Trocknen über konz. Schwefelsäure im Vakuum der Analyse unterworfen wurden. Aus Nitrobenzol umkrystallisiert, erhielt ich rote, sich fächerartig vereinende Krystallnadeln. Schmp. 225°.

Das Anilid ist in Wasser und Petroläther unlöslich, in Benzol, Äther, Alkohol, Nitrobenzol, Aceton, Chloroform ziemlich löslich, leicht löslich in Eisessig, Essigäther und Pyridin. In wäßrigen Alkalien, Ammoniak und Alkalikarbonaten wird es mit schön azurblauer Farbe gelöst, von konz. Säuren mit kirschroter Farbe. Gegen Reduktionsmittel, wie schwefelige Säure, Zinnchlorür, Titanchlorür, verhält sich das Anilid wie ein Farbstoff, indem sich bei der Reduktion der Leukokörper desselben zu bilden scheint, unter Aufhebung der chinoiden Bindung. An der Luft kehrt die ursprüngliche Rotfärbung bald wieder zurück. Es gelang mir nicht, die Leukoverbindung zu isolieren, wegen der großen Löslichkeit, ferner wegen der leichten Rückoxydation.

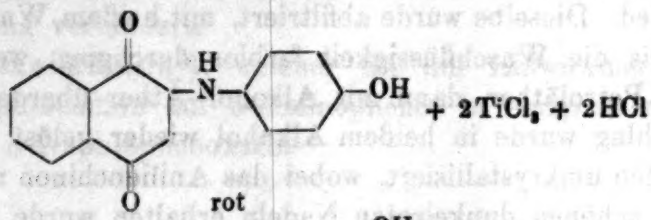
Analyse der durch Umkrystallisation gereinigten Nadeln.

I. 0,1204 g gaben 0,3201 g CO_2 und 0,0457 g H_2O.
II. 0,1101 g gaben 0,2926 g CO_2 und 0,0420 g H_2O.
III. 0,1088 g gaben 5,2 ccm N bei 18° und 744 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{11}NO_3$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	72,45	72,50	72,48	— %
H	4,15	4,24	4,26	— „
N	5,28	—	—	5,37 „ .

Zur Analyse verwendete ich auch die Überführung des chinoiden Körpers in seine Leukoverbindung durch Reduktion

mit einer salzsauren Titanchlorürlösung nach der Methode von Knecht und Hibbert[1]), welche auf Naphtochinon gestellt ist und so die dem Anilid entsprechende Naphtochinonmenge ergab. Um den Endpunkt der Titration deutlich wahrzunehmen, verwendete ich als Indikator Saffrarin E. Die Reduktion erfolgt nach der Gleichung:



I. 0,1047 g Anilid, in Alkohol gelöst, verbrauchten 13,3 ccm $TiCl_3$-Lösung vom Titer 0,004666, bezogen auf Naphtochinon.

II. 0,0760 g verbrauchten 8,9 ccm $TiCl_3$-Lösung vom Titer 0,005089.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_2$:	Gefunden: I.	II.
Naphtochinon	59,6	59,3	59,8 % .

Ich verwendete bei all meinen Versuchen als Lösungsmittel Alkohol und nicht Wasser, da die beiden Komponenten im letzteren schwer löslich sind, und da voraussichtlich in beiden Fällen ein und dasselbe Produkt resultiert und nicht wie in der Benzochinonreihe Mono- und Disubstitutionsprodukte entstehen, von welchen erstere in Alkohol gewöhnlich löslich sind, hingegen letztere, die sich gleichzeitig gebildet haben, ausfallen.

Ich führte doch auch den Versuch in wäßriger Lösung durch; die Reaktion verlief aber äußerst träge, indem erst nach ca. 2 Monaten eine hinreichende Menge rotbrauner Flocken ausgefallen war. Ich benutzte diesen zweimonatigen Versuch in wäßriger Lösung auch zur quantitativen Bestimmung der Anfangs- und Endprodukte, um den quantitativen Reaktionsverlauf kennen zu lernen.

2,781 g α-Naphtochinon wurden in 1000 ccm, und 1 g p-Aminophenol in 200 ccm heißem Wasser gelöst, die Lösungen

[1]) Ber. 43, 3455.

wurden vereinigt und an einem dunklen Ort stehen gelassen. Die Flüssigkeit trübte sich nach einigen Tagen und nach ungefähr 2 Monaten wurden die ausgeschiedenen, rotbraunen Flocken abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen und mit mit Alkohol–Äther überdeckt.

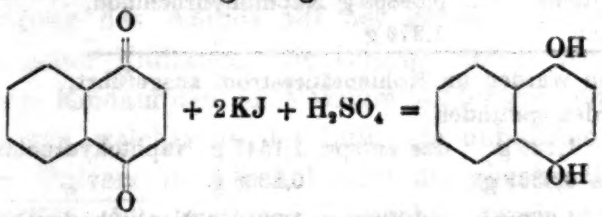
Die Ausbeute an Anilid betrug 1,39 g.

Die Flocken wurden in genau 100 ccm Alkohol gelöst und in 10 ccm Lösung davon durch Titration mit Titanlösung der Gehalt an Anilid bestimmt.

10 ccm verbrauchten 20,25 ccm $TiCl_3$-Lösung vom Titer 0,0040879.
Dies entspricht 0,082779 g Naphtochinon, d. i. 0,1394 g Anilid,
in 100 ccm . . . . . 1,394 g „ .

Das Filtrat samt Waschwasser, welches noch gelb gefärbt war, füllte ich auf 2000 ccm auf und bestimmte in aliquoten Teilen durch Titration das noch enthaltene α-Naphtochinon, andererseits das entstandene α-Naphtohydrochinon.

Das Naphtochinon wurde nach Willstätter und Majina[1]) auf jodometrischem Wege bestimmt, indem in saurer Lösung die Menge freies Jod bestimmt wurde, welche durch das Chinon nach der Gleichung freigemacht wird:



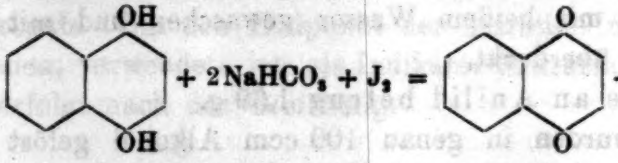
100 ccm des Filtrates wurden mit einigen Kubikzentimeter einer 30prozent. Jodkaliumlösung versetzt, angesäuert und das freiwerdende Jod mit Natriumthiosulfat bestimmt.

100 ccm benötigten 6,7 ccm $Na_2S_2O_3$-Lösung.
(1 ccm $Na_2S_2O_3$ ... 0,01348 g J ... 0,008385 g Naphtochinon, 1 g Naphtochinon = 1,6076 g Jod).
Das entspricht . . . . 0,05617 g Naphtochinon,
in 2000 ccm . . . . . 1,124 g „ .

In weiteren 100 ccm wurde das Naphtochinon durch Titration mit $TiCl_3$-Lösung ermittelt.
100 ccm verbrauchten 13,8 ccm $TiCl_3$-Lösung vom Titer 0,0040879.
Das entspricht . . . . 0,05641 g Naphtochinon,
in 2000 ccm . . . . . 1,128 g „ .

[1]) Ber. 43, 1174.

Die Bestimmung des Naphtohydrochinons erfolgte jodometrisch nach Wieland[1]) in hydrocarbonatalkalischer Lösung nach der Gleichung:



100 ccm des Filtrats wurden mit $NaHCO_3$ versetzt und bis zur beginnenden Bläuung der mit Stärkekleister versetzten Lösung Jodlösung zufließen gelassen (Tüpfelprobe).

100 ccm brauchten 5,6 ccm J-Lösung (1 ccm = 0,007472 g Naphtohydrochinon).

Das entspricht . . 0,04184 g Naphtohydrochinon,
in 2000 ccm . . . 0,8368 g „ .

Ferner wurden weitere 100 ccm mit Zink und Schwefelsäure reduziert, vom Zink abfiltriert, dann mit einem Überschuß von $NaHCO_3$ versetzt und schließlich das Gesamthydrochinon auf gleiche Weise durch Oxydation mit Jodlösung ermittelt.

100 ccm brauchten 13,2 ccm J-Lösung (1 ccm = 0,007472 g Naphtohydrochinon).

Das entspricht . . 0,09883 g Naphtohydrochinon,
in 2000 ccm . . . 1,976 g „ .

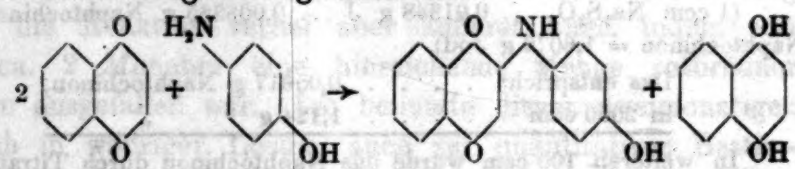
Sämtliche Titrationen wurden im Kohlensäurestrom ausgeführt.

Im Filtrat wurden gefunden:

α-Naphtochinon	1,126 g	das entspr. 1,1547 g	Naphtohydrochinon,
α-Naphtohydrochinon	0,8368 g	0,8368 g	„
Gesamthydrochinon	1,976 g	Summe 1,9916 g	Naphtohydrochinon.

Eingewogenes Naphtochinon . . . 2,781 g
unverändertes „ . . . 1,126 g
reagiertes „ . . . 1,655 g.

Die Reaktionsgleichung lautet nun:



316 109 265 160

Berechnet:	1,655		1,3927	0,84 g
Gefunden:	1,655		1,394	0,836 „
Naphtochinon berechnet für Ausbeute . . .			1,39	0,84 „

[1]) Ber. 43, 715, 716.

Aus der Reaktionsgleichung ist zu ersehen, daß also ein Molekül Naphtochinon sich mit einem Molekül Aminophenol vereinigt zu einem Monanilid, während das zweite Chinonmolekül die Rolle des Oxydationsmittels spielt, indem es die zwei freiwerdenden Wasserstoffatome bindet und gleichzeitig in 1,4-Dioxynaphtalin übergeht. Ich versuchte, das oxydierende Chinonmolekül durch ein anderes Oxydationsmittel, wie Wasserstoffsuperoxyd zu ersetzen, erzielte aber keinen Erfolg, da dasselbe auf das Aminophenol noch weiter oxydierend wirksam zu sein scheint und pechartige Massen bei einem solchen Versuche resultierten.

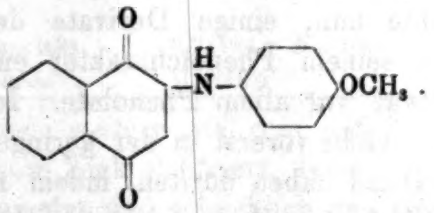
Ich versuchte nun, einige Derivate des p-Oxyanilido-α-naphtochinons, seinem Phenolcharakter entsprechend, darzustellen und zwar vor allem Phenolate. Ich stieß aber auf Schwierigkeiten, welche vorerst in der geringen Acidität dieser Phenole ihren Grund haben dürften, indem nämlich die salzbildende Eigenschaft der Hydroxylgruppe durch die Basizität der Amidogruppe zurückgedrängt erscheint. Ein weiterer Grund ist die Unlöslichkeit des Phenols in Wasser bzw. in wäßrigen Lösungen der Basen. Ich versetzte die alkoholische Lösung des Anilids mit der genau berechneten Menge alkoholischer Kalilauge; die Lösung färbte sich schön azurblau; beim Eindampfen im Vakuum hinterblieb ein blaues, amorphes Pulver, welches an der Luft sehr unbeständig ist. Die Lösung des Pulvers in Alkohol zeigt die gleiche Rotfärbung wie das Anilid. Alle weiteren Versuche, durch doppelte Umsetzung mit Schwermetallbasen zu anderen Phenolaten zu gelangen, erschienen ergebnislos. Weiter versuchte ich den Hydroxylwasserstoff durch Alkylreste zu ersetzen, um Äther des Oxyanilidonaphtochinons herzustellen.

Eine „saure Ätherifikation" ist mangels eines stark sauren Charakters der Verbindung undurchführbar, andererseits war eine doppelte Umsetzung von Phenolaten mit Halogenalkylen nicht möglich wegen der Schwierigkeit, jene herzustellen, und außerdem ist im Molekül des Anilids noch ein ebenso durch Alkyl ersetzbares Imidwasserstoffatom vorhanden. Ich versuchte die alkoholisch-alkalische Lösung des Anilids mit Dimethylsulfat zur Umsetzung zu bringen, erhielt aber, wie im mikroskopischen Bilde des Reaktionsproduktes zu ersehen war,

ein Gemisch zweier Körper, schöne rotglänzende Nadeln, den später auf anderem Wege dargestellten Methyläther, und dunkelviolette Härchen, möglicherweise des mit dem Methylrest am Stickstoff gebundenen Körpers, welche nebeneinander entstanden sein dürften.

Um nun ein reines Produkt der Äther der Oxyanilidonaphtochinone zu erhalten, blieb mir nur der Weg übrig, das Chinon mit den entsprechenden Äthern des Aminophenols, dem Anisidin und Phenetidin in Reaktion zu bringen.

Methyläther des p-Oxyanilido-α-naphtochinons,



Die heißen Lösungen von 3,16 g α-Naphtochinon und 1,23 g p-Anisidin in Alkohol wurden unter Zugabe von etwas Eisessig vereinigt und die sich sofort schön rot färbende Lösung wurde einige Stunden lang gekocht. Beim langsamen Abkühlen hatte sich eine funkelnde Krystallmasse abgesetzt, die nach dem Waschen mit heißem Wasser, zur Entfernung des bei der Reaktion entstandenen α-Hydronaphtochinons, dann mit Petroläther und mit Äther überdeckt und getrocknet wurde.

Zur Reinigung krystallisierte ich den Äther nochmals aus Alkohol um, worauf die Analyse folgende Werte gab:

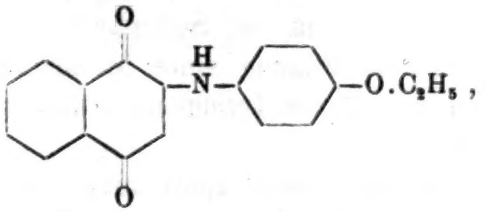
I. 0,0814 g gaben 0,2184 g CO_2 und 0,0344 g H_2O.
II. 0,0947 g gaben 4,3 ccm N bei 14° und 750 mm.
III. a) 0,0462 g, in Alkohol gelöst, verbrauchten 5 ccm $TiCl_3$-Lösung.
b) 0,0694 g, in Alkohol gelöst, verbrauchten 7,8 ccm $TiCl_3$-Lösung vom Titer 0,005039, bezogen auf α-Naphtochinon.

Berechnet für $C_{10}H_5O_2NH.C_6H_4O(CH_3)$:		Gefunden: I.	II.	III a.	III b.	
C	73,12	73,17	—	—	—	%
H	4,66	4,72	—	—	—	„
N	5,02	—	5,24	—	—	„
Naphtochinon	56,63	—	—	56,71	56,72	„ .

Der Methyläther bildet prächtig feurig leuchtende, gedrungene Nadeln vom Schmp. 158°; er ist ziemlich löslich in

allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln mit schön roter Farbe, ausgenommen in Wasser und Petroläther. Von wäßriger Lauge, sowie Carbonaten und Ammoniak wird er nicht angegriffen; alkoholische Lauge löst den Äther mit blauvioletter Farbe, während Carbonate und Ammoniak auch die alkoholische Phenolätherlösung unverändert lassen. Gegen Reduktionsmittel, sowie gegen konz. Schwefel- und Salzsäure zeigt der Methyläther das gleiche Verhalten, wie die Grundsubstanz.

Der entsprechende Äthyläther des p-Oxyanilido-α-naphtochinons,



wurde ebenfalls erhalten durch Kochen der alkoholischen Lösung der beiden Komponenten α-Naphtochinon und p-Phenetidin im Verhältnis 2 : 1, aus der er sich beim Abkühlen als schöner, roter, krystallinischer Niederschlag absetzte, der nach dem Waschen aus heißem Alkohol umkrystallisiert wurde. Dieser Äther bildet tiefrote, pfeilspitzartige Nadeln, welche nach dem Trocknen im Vakuum über konz. Schwefelsäure der Analyse unterworfen wurden. Die Ausbeute betrug 90% der theoretisch berechneten.

Die Löslichkeit des Phenoläthyläthers ist die gleiche, wie beim Methyläther. Schmp. 264°. Kalilauge greift den Äther nur in alkoholischer Lösung an, dieselbe mit rotvioletter Farbe verändernd; Ammoniak bewirkt den Farbenwechsel nur im geringen Maße. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit kirschroter Farbe, beim Verdünnen fallen rotviolette Flocken aus.

0,1430 g gaben 0,3863 g CO_2 und 0,0663 g H_2O.
0,1018 g gaben 4,4 ccm N bei 14° und 736 mm.
0,0608 g brauchten zur Reduktion 7 ccm $TiCl_3$-Lösung (1 ccm $TiCl_3$ = 0,004666 g Naphtochinon). Farbenumschlag von Rot in Weingelb.

Berechnet für $C_{10}H_5O_2NH.C_6H_4O.(C_2H_5)$:		Gefunden:
C	73,72	73,67 %
H	5,12	5,19 „
N	4,78	4,90 „
Naphtochinon	53,92	53,72 „ .

Acetylderivat des p-Oxyanilido-α-naphtochinons.

Ich versuchte, den Essigsäurerest in die Phenolgruppe einzuführen durch Behandlung des p-Oxyanilido-α-naphtochinons mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure in der Kälte.

Thiele[1]), welcher durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure auf α-Naphtochinon ein Trioxynaphtalintriacetat erhielt, fand, daß aber bei der Acetylierung von Oxychinon nur ein Essigsäurerest, und zwar in die Oxygruppe eintritt und bewies noch weiter, daß eine Hydroxylgruppe am Kern oder in der Seitenkette bewirke, daß die Acetylierung mit der Bildung eines Monoacetates stattfindet. Hauschka[2]) fand, daß die Imidgruppe ebenso eine Triacetatbildung verhindere.

0,6 g p-Oxy-2-anilido-α-naphtochinon wurden in überschüssiges Essigsäureanhydrid gebracht und unter Kühlung und Umrühren einige Kubikzentimeter konz. Schwefelsäure hinzugefügt. Nach mehrstündigem Stehen wurde die Lösung in kaltes Wasser gegossen, wobei das acetylierte Produkt in hellroten Flocken ausfiel. Dieselben wurden abfiltriert, bis zur Säurefreiheit mit Wasser, dann mit Äther–Alkohol gewaschen und getrocknet. Da das Anilidochinon aber außer dem phenolischen Hydroxylwasserstoff noch ein freies ersetzbares Imidwasserstoffatom enthält, ist die Möglichkeit vorhanden, daß letzteres ebenfalls durch den Acylrest ersetzt werden kann und ein Diacetylprodukt entstehen kann mit je einer Acetylgruppe am Phenolsauerstoff und am Stickstoff gebunden.

Da die Werte für Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff des Mono- und Diacetylproduktes nicht allzusehr verschieden sind, mußte ich zur verläßlichen Analyse der erhaltenen Substanz außer der Elementaranalyse auch eine quantitative Acetylgruppenbestimmung durchführen.

I. 0,1080 g gaben 0,2718 g CO_2 und 0,0418 g H_2O.
II. 0,0648 g gaben 2,3 ccm N bei 15° und 756 mm.
III. 0,0594 g, in Eisessig gelöst, verbrauchten 6,6 ccm $TiCl_3$-Lösung vom Titer 0,004089. Farbenumschlag: Rot-Grün.

---

[1]) Ann. Chem. 311, 341. [2]) Dies. Journ. [2] 90, 461.

IV. 0,1183 g wurden mit 10,1 ccm alkoholischer Kalilauge versetzt und auf dem Wasserbade verseift. (1 ccm alkoholische Lauge = 0,01867 g KOH.) Nach dem Erkalten wurde der Überschuß von Lauge mit titrierter Salzsäure ermittelt. Bei der Titration ersetzt das Anilid die Rolle des Indikators, da die Farbe der Lösung in Alkali von Blau bei Säureüberschuß in Rot übergeht. Es wurden 25,7 ccm Salzsäure vom Titer 0,003757 verbraucht.

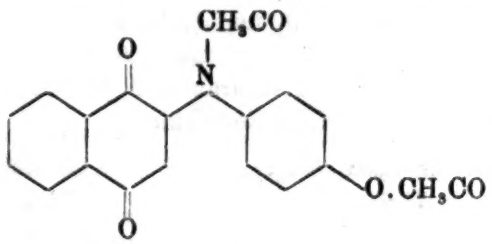
1 ccm HCl . . . . . 0,003757 g HCl
1 ccm KOH . . . . . 0,012172 g HCl
1 ccm KOH . . . . . 0,01867 g KOH.

10,1 ccm alkohol. KOH angewandt . .	0,188608 g	KOH
25,7 ccm HCl, überschüssiges	−0,150286 g	„
zur Verseifung benötigt	0,038322 g	KOH.
0,1183 g Anilid entspr. 0,038322 g KOH . .	0,041059 g	Essigsäure
	= 34,70 %	„ .

Die Analyse ergab folgende Werte:

	Berechnet für $C_{20}H_{15}NO_5$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	
C	68,77	68,59	—	—	—	%
H	4,29	4,32	—	—	—	„
N	4,01	—	4,11	—	—	„
Naphtochinon	45,27	—	—	45,43	—	„
Essigsäure	34,38	—	—	—	34,70	„ .

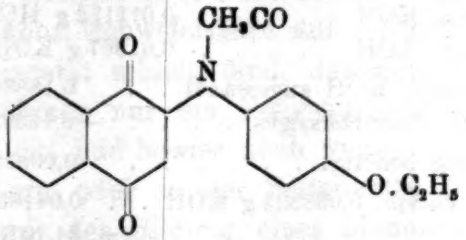
Wie die Gesamtanalyse zeigt, wurde eine Diacetylverbindung erhalten, der folgende Konstitutionsformel zukommt:



Die Acetylverbindung bildet ein ziegelrotes Pulver, im mikroskopischen Bilde zeigt es sich als rote, stäbchenartige Nadeln; Schmp. 170°. In Wasser und Petroläther ist die Acetylverbindung vollkommen unlöslich, schwer löslich ist sie in Alkohol, Äther, mit hellgelber Farbe löslich in Aceton, Essigäther, in Eisessig und Chloroform mit orangeroter Farbe. Konzentrierte Schwefel- und Salzsäure lösen sie mit kirschroter Farbe, ebenso Salpetersäure; beim Kochen wird die Lösung jedoch gelb, was auf Zerstörung deutet. Wäßrige Kalilauge verändert sie in der Kälte nicht, in der Wärme

löst sie sich schmutziggrün, schließlich braun auf. Alkoholische Kalilauge hingegen löst die Acetylverbindung mit schön blauer Farbe. Gegen Reduktionsmittel ist sie ebenso empfindlich, wie die übrigen Anilide; nur bei $TiCl_3$-Lösung als Reduktionsmittel äußert sich der Farbenumschlag von Rot in Grün.

p-Oxy-2-acetanilido-α-naphtochinonäthyläther,



Zum Nachweis, daß bei besetzter Hydroxylgruppe der Essigsäurerest den an den Imidstickstoff gebundenen Wasserstoff ersetzt, versuchte ich den p-Oxyanilido-α-naphtochinonäthyläther zu acetylieren.

0,4 g des p-Äthyläthers wurden in gleicher Weise mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure behandelt. Beim Eingießen der Lösung in kaltes Wasser fielen dunkelrote Flocken aus, die gewaschen und getrocknet bei der Analyse folgende Werte ergaben:

0,1056 g gaben 0,2768 g CO_2 und 0,0482 g H_2O.

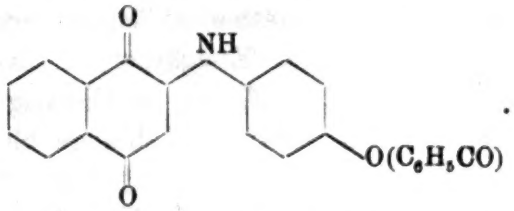
0,1320 g gaben 5 ccm N bei 18° und 750 mm.

0,0502 g, in Eisessig gelöst, verbrauchten 4,9 ccm $TiCl_3$-Lösung vom Titer 0,004827. Farbenumschlag: Rot-Grün.

Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_4$:		Gefunden:
C	71,64	71,48 %
H	5,07	5,11 „
N	4,17	4,28 „
Naphtochinon	47,16	47,11 „ .

Das Acetylderivat dieses Äthers ist ein dunkles, himbeerrotes Pulver vom Schmp. 175°, dessen krystallinische Struktur im vergrößerten Bilde erkennbar ist. Es ist ziemlich schwer löslich in Alkohol, Äther, leicht löslich in Eisessig. Wäßrige Lauge verändert nicht, erst auf Alkoholzusatz entsteht eine schöne blaue Färbung. Die Einwirkung von Schwefel–Salzsäure und von Reduktionsmitteln gibt gleiche Resultate, wie bei der vorigen Verbindung.

Benzoylderivat,



Zur Benzoylierung des p-Oxyanilido-α-naphtochinons verwendete ich die Einhornsche[1]) Methode der Veresterung von Phenolen unter Anwendung von Pyridin und Benzoylchlorid. 0,5 g p-Oxy-2-anilido-α-naphtochinon wurden in Pyridin gelöst und dann unter Eiskühlung Benzoylchlorid zufließen gelassen. Das Gemisch blieb 6—8 Stunden lang stehen, während welcher Zeit sich die Lösung dunkelrot färbte. Dann wurden einige Kubikzentimeter konz. Schwefelsäure zugesetzt, wobei sich ein dickflüssiger, roter Brei bildete. Den Inhalt des Becherglases goß ich nun in kaltes Wasser, wobei himbeerrote Flocken ausfielen, während das gebildete Pyridinchlorid bzw. -sulfat in Lösung ging. Der Niederschlag wurde filtriert, mit Wasser bis zur Säurefreiheit gewaschen, dann mit Alkohol und Äther zur Entfernung des Pyridins nachgedeckt und getrocknet. Die Substanz wurde in heißem Eisessig gelöst und langsam abkühlen gelassen, wobei die Benzoylverbindung in Form schöner, glänzender, hellroter, prismenartiger Stäbchen auskrystallisierte.

0,1101 g gaben 0,3016 g CO_2 und 0,0420 g H_2O.

0,0864 g gaben 3 ccm N bei 15° und 754 mm.

0,0848 g, in Eisessig gelöst, brauchten 3,65 ccm $TiCl_3$-Lösung vom Titer 0,004089. Farbenumschlag von Rot in Grün.

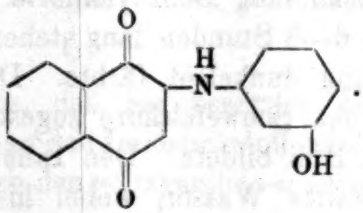
Berechnet für $C_{23}H_{15}NO_4$:		Gefunden:
C	74,79	74,70 %
H	4,06	4,08 „
N	3,79	4,01 „
Naphtochinon	42,81	42,89 „ .

In der Benzoylverbindung ist also nur ein Benzoylrest und zwar nur in die Hydroxylgruppe eingetreten, so daß also anzunehmen ist, daß bei Vergrößerung des einzuführenden Acetylrestes die zweifache Substituierung erschwert ist und bloß ein Monobenzoylderivat entsteht. Das Benzoylderivat bildet dunkelorangerote, leuchtende Nadeln, im Mikroskop als

[1]) Ann. Chem. 301, 95.

prismatisch erscheinende Stäbchen. Schmp. 210°. Es ist in Wasser, Salzsäure und Petroläther unlöslich, wenig löslich in Alkohol, Äther, Pyridin und Essigäther, in Aceton, Nitrobenzol, Benzol mit hellgelber Farbe, in Eisessig ziemlich löslich mit roter Farbe. In wäßriger Kalilauge bleibt es unverändert, alkoholisches Alkali löst blau, konz. Schwefelsäure kirschrot. Reduktionsmittel, wie schweflige Säure ändern die rote Lösung bis hellgelb, Titanchlorürlösung erzeugt einen grünen Farbenumschlag.

m-Oxy-2-anilido-α-naphtochinon,

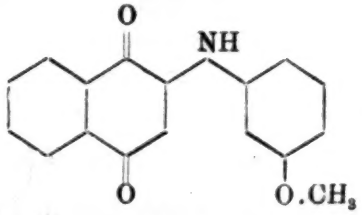


Das m-Oxyanilido-α-naphtochinon wurde analog der Paraverbindung unter den gleichen Bedingungen dargestellt und als eine dunkle Krystallmasse erhalten. Dieselbe wurde in einem Soxhletapparat mit Petroläther extrahiert und dann aus Alkohol umkrystallisiert, wobei das Anilid in im auffallenden Lichte dunkelviolett erscheinenden, verfilzten Nadeln vom Sehmp. 242° erhalten wurde. Das Anilidochinon ist löslich in Alkohol, Essigäther, Chloroform, Eisessig und Pyridin mit schön roter Farbe, weniger leicht löst es sich in Äther, Aceton, unlöslich ist es in Wasser und Petroläther. Schwefel- und Salzsäure lösen mit kirschroter Farbe. Kalilauge löst das Anilid mit schön azurblauer, Ammoniak und Carbonate mit schwach blauer Farbe. Reduzierende Agentien wirken wie bei dem p-Anilid.

0,1067 g gaben 0,2834 g CO_2 und 0,0402 g H_2O.
0,1108 g gaben 5,3 ccm N bei 20° und 742 mm.
0,0539 g verbrauchten 8 ccm $TiCl_3$-Lösung vom Titer 0,004089.
0,0582 g verbrauchten 7,2 ccm $TiCl_3$-Lösung vom Titer 0,004827.
Farbenumschlag: Rot-Weingelb.

Berechnet für $C_{16}H_{11}NO_3$:		Gefunden:
C	72,45	72,44 %
H	4,15	4,21 „
N	5,28	5,31 „
Naphtochinon	59,6	60,7 59,7 %.

Methyläther des m-Oxyanilido-α-naphtochinons,



Auch der Methyläther sowie der Äthyläther des m-Oxyanilido-α-naphtochinons wurden durch Kondensation von α-Naphtochinon mit den entsprechenden Äthern des m-Aminophenols dargestellt, da die Alkylierung des Oxyanilidochinons infolge seiner Alkaliempfindlichkeit nicht ratsam scheint.

Da das m-Anisidin mir käuflich nicht zugänglich war, so stellte ich es aus m-Nitrophenol durch Methylierung nach Ullmann-Wenner[1]) mit Dimethylsulfat und Reduktion des m-Nitroanisols mit Zinn und Salzsäure dar. Die Ausbeute betrug 70% der berechneten.

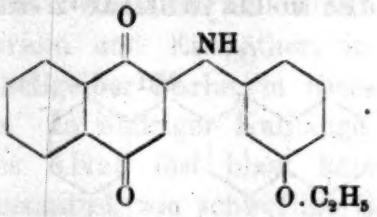
Aus 3,16 g α-Naphtochinon und 1,23 g m-Anisidin erhielt ich in alkoholischer Lösung 2 g Methyläther des m-Oxyanilido-α-naphtochinons. Er bildet hellrote, ca. 5 mm lange, spitze Nadeln vom Schmp. 172°; er ist löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform mit blutroter Farbe, in Benzol, Essigäther und Salzsäure mit orangeroter, und in Pyridin und Äther mit hellgelber Farbe. Schwefelsäure löst kirschrot, wäßrige Lauge greift nicht an, ebenso Ammoniak, alkoholische Kalilauge löst den Äther hingegen mit rotvioletter Farbe. Gegen Reduktionsmittel verhält sich der Äther, wie die entsprechende Paraverbindung.

0,1134 g gaben 0,3038 g CO_2 und 0,0495 g H_2O.
0,0900 g gaben 4 ccm N bei 17° und 748 mm.
0,0240 g verbrauchten 2,8 ccm $TiCl_3$-Lösung vom Titer 0,004827.

Berechnet für $C_{17}H_{13}NO_3$:		Gefunden:
C	73,12	73,07 %
H	4,66	4,87 „
N	5,02	5,05 „
Naphtochinon	56,63	56,38 „ .

[1]) Ann. Chem. 340, 210.

Äthyläther des m-Oxyanilido-α-Naphtochinons,



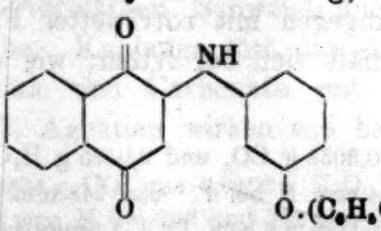
Er wurde aus α-Naphtochinon und m-Phenetidin erhalten. Das m-Phenetidin stellte ich aus dem m-Nitrophenol durch Äthylierung mit Bromäthyl und Reduktion des m-Nitrophenoläthyläthers mit Zinn und Salzsäure nach den Angaben von Wagner[1]) dar.

Den Äthyläther des m-Oxyanilido-α-naphtochinons erhielt ich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als schöne, dunkelrote, spitze Nadeln vom Schmp. 195°, welcher in bezug auf Löslichkeit und sonstiges Verhalten ganz dem Äthyläther der Paraverbindung gleicht.

0,1126 g gaben 0,3043 g CO_2 und 0,0524 g H_2O.
0,0984 g gaben 4,3 ccm N bei 20° und 548 mm.
0,0484 g verbrauchten 5,4 ccm $TiCl_3$-Lösung vom Titer 0,004827.

Berechnet für $C_{18}H_{15}NO_3$:		Gefunden:
C	73,72	73,70 %
H	5,12	5,21 „
N	4,78	4,89 „
Naphtochinon	53,92	53,85 „ .

Benzoylverbindung,



Dieselbe erhielt ich, der p-Verbindung analog, durch Behandlung des m-Oxyanilido-α-naphtochinons mit Benzoylchlorid nach der Pyridinmethode und Ausfällen des Benzoylderivates mit Wasser. Die erhaltenen roten Flocken wurden, aus Eisessig umkrystallisiert, in schönen, dunkelroten, prismatischen

[1] Dies. Journ. 32, 73.

Nadeln vom Schmp. 208° erhalten. Sie sind unlöslich in Wasser, Petroläther, schwer löslich in Alkohol, Äther und Pyridin, werden von wäßriger Lauge nicht angegriffen, sind aber in alkoholischer Lauge mit blauer Farbe löslich.

Wie die Analyse ergab, erwies sich auch die m-Verbindung als ein Monobenzoylderivat.

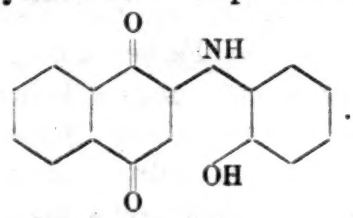
0,1200 g gaben 0,3288 g CO_2 und 0,0438 g H_2O.

0,0986 g gaben 3,4 ccm N bei 20° und 748 mm.

0,0340 g, in Eisessig gelöst, brauchten zur Reduktion 3 ccm $TiCl_3$-Lösung vom Titer 0,004827. Farbenumschlag: Rot-Grün.

Berechnet für $C_{23}H_{15}NO_4$:		Gefunden:
C	74,79	74,72 %
H	4,06	4,08 „
N	3,79	3,86 „
Naphtochinon	42,81	42,59 „

o-Oxyanilido-α-naphtochinon,



Das o-Oxyanilido-α-naphtochinon erhielt ich ebenfalls durch Vereinigung der heißen alkoholischen Lösungen von α-Naphtochinon und o-Aminophenol im Verhältnis von 2:1 Mol. Die Lösung färbte sich sofort dunkelrot und wurde einige Stunden lang am Wasserbade gekocht. Beim Erkalten schieden sich geringe Mengen eines Niederschlages aus, was auf der großen Löslichkeit des Anilids zu beruhen scheint. Die o-Verbindung besitzt eben gegenüber den beiden anderen Isomeren geringere Krystallisationsfähigkeit. Aus Alkohol erhielt ich dunkelviolette, fast schwarze, glänzende Krystallkomplexe, während der Versuch, es in schönerer Form krystallisiert zu erhalten, bei allen sonstigen Lösungsmitteln erfolglos war, indem zähe, pechartige schwarze Massen sich ergaben.

Ich versuchte in einem anderen Versuch, aus der alkoholischen Lösung durch Eingießen in eine große Wassermenge und Verjagen des Alkohols am Wasserbade das Anilid zu fällen.

Es schieden sich braune Flocken aus, welche sich durch Ansäuern zusammenballten und leichter filtrierbar wurden.

Diese Flocken wurden filtriert, mit heißem Wasser bis zur Säurefreiheit gewaschen, dann mit Äther überdeckt und getrocknet. Ein Teil wurde in Alkohol gelöst und ergab identisch aussehende Krystalle, wie das aus Alkohol auskrystallisierte Anilid.

Der andere Teil wurde zur Trocknung einige Male abwechselnd im Trockenschrank auf 105° gehalten und hernach über Schwefelsäure im Exsiccator evakuiert. Die durch Wasser gefällten Flocken bilden dann ein schokoladbraunes, im Mikroskop fein krystallinisches Pulver, welches bei der Elementaranalyse für Wasserstoff etwas zu hohe Werte lieferte.

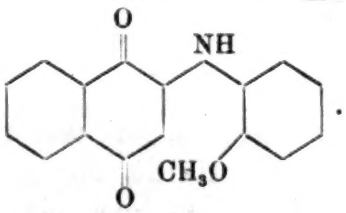
Das o-Anilid ist am dunkelsten gefärbt von den drei Isomeren. Das p-Anilid ist rotbraun, das m-Anilid dunkelviolett und das o-Anilid fast schwarz. Das o-Anilid ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Pyridin, Chloroform und Nitrobenzol, weniger leicht in Äther, Benzol und Essigäther. Wäßriges Alkali löst mit grüngelber Farbe, alkoholisches Alkali löst schön azurblau, Ammoniak und Alkalicarbonat lösen mit rotvioletter Farbe. Konzentrierte Schwefelsäure löst das o-Anilid rotviolett, Salzsäure hellrot. Gegen Reduktionsmittel scheint es resistenter zu sein; schweflige Säure ändert die blutrote Färbung zu Hellrot, Zinn und Salzsäure zu Gelb, Titanchlorürlösung bis Gelbrot. Der Schmelzpunkt liegt bei den Krystallen bei 205°, die Flocken schmelzen bei 175°.

Beide Produkte, die aus Alkohol krystallisierenden, sowie die mit Wasser gefällten Flocken, wurden der Analyse unterworfen, gaben gleiche Werte mit Ausnahme des Wasserstoffes, der bei letzteren etwas zu hoch gefunden wurde.

I a. 0,1843 g gaben 0,4876 g CO_2 und 0,0786 g H_2O.
b. 0,1124 g gaben 0,2988 g CO_2 und 0,0438 g H_2O.
II. 0,1558 g gaben 7,2 ccm N bei 17° und 748 mm.
III a. 0,0842 g, in Alkohol gelöst, brauchten 6 ccm $TiCl_3$-Lösung.
b. 0,0847 g, in Alkohol gelöst, brauchten 4,3 ccm $TiCl_3$-Lösung. (Titer: 1 ccm $TiCl_3$ = 0,004827 g Naphtochinon). Der Farbenumschlag ist schwer erkennbar: Rot-Gelbrot.

	Berechnet für $C_{16}H_{11}NO_3$:	Gefunden: Ia.	Ib.	II.	IIIa.	IIIb.	
C	72,45	72,17	72,50	—	—	—	%
H	4,15	4,77	4,35	—	—	—	„
N	5,28	—	—	5,25	—	—	„
Naphtochinon	59,6	—	—	—	60,04	59,8	„ .

Methyläther des o-Oxyanilido-α-naphtochinons,

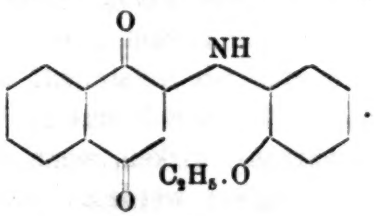


Dieser wurde analog den früheren Äthern aus α-Naphtochinon und o-Anisidin erhalten, als prächtige, dunkelrote Krystallnadeln vom Schmp. 146°. Er ist ziemlich leicht löslich in den bisher verwendeten Lösungsmitteln, er wird nur von alkoholischer Kalilauge blau gelöst, nicht jedoch von wäßrigen Alkalien; sein sonstiges Verhalten ist gleich jenem der isomeren Äther.

0,1225 g gaben 0,3284 g CO_2 und 0,0535 g H_2O.
0,1164 g gaben 5,1 ccm N bei 15° und 752 mm.
0,0346 g, in Alkohol gelöst, verbrauchten 4,8 ccm $TiCl_3$-Lösung vom Titer 0,004089. Farbenumschlag: Rot-Weingelb.

Berechnet für $C_{17}H_{13}NO_3$:		Gefunden:
C	73,12	73,11 %
H	4,66	4,88 „
N	5,02	5,05 „
Naphtochinon	56,63	56,73 „ .

Äthyläther des o-Oxyanilido-α-naphtochinons,



Er wurde aus α-Naphtochinon und o-Phenetidin in alkoholischer Lösung dargestellt, und als sehr schön ausgebildete, feurigglänzende, hellrote Krystallnadeln vom Schmp. 152° erhalten. Die Löslichkeitsverhältnisse und Reaktionen sind analog denen des Methyläthers.

0,1404 g gaben 0,3794 g CO_2 und 0,0660 g H_2O.
0,1116 g gaben 4,6 ccm N bei 12° und 754 mm.
0,0576 g verbrauchten 7,6 ccm Titanlösung vom Titer 0,004089. Farbenumschlag von Rot in Weingelb.

Berechnet für $C_{18}H_{14}NO_3$:		Gefunden:
C	73,72	73,69 %
H	5,12	5,13 „
N	4,78	4,83 „
Naphtochinon	53,92	53,95 „ .

Zum Schlusse erlaube ich mir meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. Suida für die Anregung zu vorliegender Arbeit, sowie für die freundlichen Ratschläge meinen besten Dank auszusprechen.

Die katalytische Fetthärtung mittels Nickeloxyden;

von

W. Meigen.

Bedford und Erdmann[1]) haben vor einiger Zeit die Behauptung aufgestellt, daß bei der Verwendung von Nickeloxyden zur katalytischen Reduktion ungesättigter Fette als eigentlicher Katalysator ein Nickelsuboxyd wirksam sei. Sie begründeten diese Ansicht damit, daß es ihnen nicht gelungen war, in den gebrauchten Katalysatormassen freies Nickel aufzufinden. Wie ich in einer in Gemeinschaft mit G. Bartels[2]) ausgeführten Untersuchung gezeigt habe, ist dieser Schluß irrig, indem es bei geeigneter Versuchsausführung immer möglich ist, das gebildete freie Nickel nachzuweisen. Auf Grund unserer Versuche konnten wir feststellen, daß Nickeloxyde nur dann als Katalysatoren bei der Reduktion ungesättigter Fettsäuren, bei der Fetthärtung, wirken, wenn sie vorher wenigstens teilweise zu Metall reduziert werden. Unser Befund ist seitdem sowohl von Normann und Pungs[3]), wie auch von Bosshard und Fischli[4]) bestätigt worden, während Sieg-

[1]) Dies. Journ. [2] 87, 425 (1913).

[2]) Dies. Journ. [2] 89, 290 (1914).

[3]) Chem.-Ztg. 39, 29 (1915). Diese Arbeit, in der auch die von Erdmann gewünschte größere Zahl von Analysen beigebracht ist, wird von ihm in seiner Veröffentlichung in diesem Journal mit keinem Wort erwähnt, während er sie an anderer Stelle aufs heftigste angreift mit ebensowenig stichhaltigen Gründen, wie die gegen uns gerichteten.

[4]) Z. angew. Chem. 28, 365 (1915).

mund und Suida[1]) zu einem entgegengesetzten Ergebnis gekommen sind und Erdmann[2]) in einer kürzlich veröffentlichten Mitteilung unsere „ganz haltlose Ansicht" widerlegen zu können glaubt.

Wie schon früher, schickt Erdmann auch seiner neuesten Arbeit eine längere geschichtliche Einleitung voraus, um unsere Angaben über die Entwickelung der Fetthärtung zu berichtigen. Nach Erdmann ist die Reduktion ungesättigter Fettsäuren im Grunde genommen eine altbekannte und auch technisch bereits mehrfach mit Erfolg ausgeführte Sache. Daß man früher schon versucht hat, ungesättigte Fettsäuren zu hydrieren, und daß es Goldschmiedt auch gelungen ist, Ölsäure und Erukasäure in kleiner Menge zu reduzieren, war mir sehr wohl bekannt. Daß sich Saytzeff 1873 „lebhaft mit dem Gedanken beschäftigt hat", Ölsäure mittels Palladiummohr und Wasserstoff in Stearinsäure überzuführen, konnte ich freilich nicht ahnen; ausgeführt hat er offenbar den Versuch nicht, obgleich ihm dies sehr nahe gelegen hätte, da seine Arbeiten fast ausschließlich die Chemie der Fette behandeln. Wie für jeden unbefangenen Leser aus dem Zusammenhang klar hervorgeht, bezieht sich der von uns ausgesprochene Satz: „Die Reduktion ungesättigter Fettsäuren wurde erst durch die von W. Normann 1902 gemachte Entdeckung ermöglicht, daß man Fette auch in flüssigem Zustande reduzieren kann", auf die katalytische Fetthärtung mittels fein verteilter Metalle und ist in diesem Sinne auch ganz richtig. Durch alle Einwendungen Erdmanns läßt sich nun einmal die Tatsache nicht aus der Welt schaffen, daß sich die Fetthärtungsindustrie erst auf Grund der Normannschen Erfindung entwickelt hat, während alle früheren Versuche völlig gescheitert sind.

Die Frage, welche durch Erdmanns, bzw. Bartels und meine Untersuchungen beantwortet werden sollte, lautet: Werden bei der Fetthärtung mittels Nickeloxyden diese wenigstens teilweise zu Metall reduziert oder bleibt die Reduktion bei einem Suboxyd stehen? Wie Erdmann[3]) selbst zugibt, unterscheidet sich der wiedergewonnene Katalysator in seinen

[1]) Dies. Journ. [2] 91, 442 (1915).
[2]) Dies. Journ. [2] 91, 469 (1915).
[3]) Dies. Journ. [2] 91, 480 (1915).

chemischen Eigenschaften (abgesehen von der Nickelcarbonylreaktion) in keiner Weise von freiem Nickel: „Das so erhaltene kohlschwarze Pulver zeigt reduzierende Eigenschaften, es entwickelt mit Salpetersäure Stickoxyd, mit verdünnter Schwefelsäure Wasserstoff, es färbt wäßrige Lösungen von Phosphorwolframsäure und Phosphormolybdänsäure blau, unterscheidet sich also in dieser Hinsicht nicht von fein verteiltem Nickel". Die Anwesenheit eines Nickelsuboxyds darin erschließt er lediglich daraus, daß es ihm nicht gelungen war, in den gebrauchten Katalysatoren weder durch Leitfähigkeitsmessungen, noch durch die Nickelcarbonylreaktion, noch durch die Analyse freies Nickel nachzuweisen. Wir dagegen konnten auf allen drei Wegen das Vorhandensein freien Nickels feststellen.

Im Gegensatz zu früher gibt Erdmann in seiner letzten Mitteilung nunmehr bereits zu, daß sich „unter Umständen" bei der Fetthärtung mit Nickeloxyden auch metallisches Nickel bilden kann[1]); dies soll aber nur bei fehlerhafter Ausführung des Versuches geschehen. In der Zusammenfassung am Schluß seiner Mitteilung sagt er:[2])

„2. Die Behauptung von Meigen und Bartels, daß Nickeloxyde nur dann als Reduktionskatalysatoren wirksam seien, wenn sie vorher zu Metall reduziert worden sind, ist irrtümlich.

3. Nickelbildung läßt sich bei der Hydrogenisation leicht vollständig vermeiden. Dies ergibt sich aus der Analyse, den physikalischen und chemischen Eigenschaften des wiedergewonnenen Katalysators, insbesondere aus seinem elektrischen Widerstande und spezifischen Gewicht. Die gegenteiligen Versuchsergebnisse von Meigen und Bartels lassen sich zurückführen auf

a) Verwendung unreiner Öle mit reduzierenden Eigenschaften;

b) Anwendung zu hoher Temperatur und Überhärtung oder Verwendung zu großer Katalysatormassen;

---

[1]) Ebenso hat Erdmann sich inzwischen überzeugt, daß Silberoxyd auch bei Gegenwart von Öl durch Wasserstoff wenigstens „teilweise" reduziert werden kann; das gleiche gilt wohl auch für Kupferoxyd, über das er nichts sagt. A. a. O. S. 483.

[2]) Dies. Journ. [2] 91, 506 (1915).

c) unrichtige Anstellung der Nickelcarbonylreaktion unter Bedingungen, bei denen Reduktion durch Kohlenoxyd stattfindet, wie durch Kohlendioxydbildung nachgewiesen werden konnte;

d) Rechenfehler."

Hierzu ist folgendes zu bemerken:

Zu a) Verwendung unreiner Öle mit reduzierenden Eigenschaften.

Auf S. 482 schreibt Erdmann: „Daß man für solche Versuche Öle verwenden muß, die keine reduzierenden Verunreinigungen enthalten, weil diese durch eine nebenher laufende Reaktion aus Nickeloxyd Metall bilden können. Obwohl hierauf schon in der ersten Veröffentlichung ausdrücklich hingewiesen wurde, scheinen[1]) Meigen und Bartels diese notwendige Maßregel nicht beachtet zu haben, und ich sehe hierin die Hauptquelle ihrer Irrtümer." Diese Mutmaßung wird dann auf S. 489 zu einer feststehenden Tatsache: „da bereits feststeht[1]), daß Meigen und Bartels unreines Baumwollsamenöl zu ihren meisten Versuchen verwendet haben." Wir haben in unserer Mitteilung nicht ausdrücklich hervorgehoben, daß wir reine Öle verwendet haben, weil dies ganz selbstverständlich ist. Das von uns zu den meisten Versuchen benutzte Baumwollsamenöl war in der von Erdmann gewünschten Weise mit Wasserdampf behandelt und reduzierte Silberlösungen nicht. Der erste Einwand ist also hinfällig.

Zu b) Anwendung zu hoher Temperatur und Überhärtung oder Verwendung zu großer Katalysatormengen.

Alle unsere Versuche mit Nickeloxyden sind bei 250° bis 260° ausgeführt, derjenigen Temperatur, die Erdmann sowohl in seiner Patentanmeldung, wie auch in seiner früheren Veröffentlichung als die geeignetste angibt. Es war auch keine „Überhärtung" eingetreten. Bei dem Versuch, bei dem wir den Katalysator analysiert haben, betrug die Jodzahl noch 22, bei den zur Feststellung der Leitfähigkeit benutzten sogar noch 50. Die Carbonylreaktion tritt bereits ein, wenn das

[1]) Von mir gesperrt (Meigen).

Fett auch beim Erkalten noch völlig flüssig bleibt. Von einer „Überhärtung" kann demnach keine Rede sein. Alle diese Angaben sind bereits in unserer Mitteilung enthalten und von Erdmann wohl nur übersehen worden.

Wir haben bei unseren Versuchen auf 150 g Öl 3 g Nickeloxyd = 2% genommen, eine Menge, die Erdmann selbst in seiner ersten Arbeit anwendet, ohne irgend ein Bedenken dagegen zu äußern. Also auch diese Einwände sind hinfällig.

Zu c) Unrichtige Anstellung der Nickelcarbonylreaktion unter Bedingungen, bei denen Reduktion durch Kohlenoxyd stattfindet, wie durch Kohlendioxydbildung nachgewiesen werden konnte.

Diesem Einwand könnte man gegenüber unseren Versuchen eine gewisse Berechtigung zugestehen, da wir die Reaktion bei 80°—90° ausgeführt haben, während Erdmann hierfür eine Temperatur von 50° vorschreibt. Wie Normann und Pungs[1]) gezeigt haben, geht die Reaktion aber sogar schon bei 30° vor sich, bei welcher Temperatur auch nach Erdmann noch keine Einwirkung des Kohlenoxyds auf Nickeloxyde stattfindet. Wie aus den nachher mitgeteilten Versuchen hervorgeht, wirkt es auch bei 90° noch nicht darauf ein.

Zu d) Rechenfehler.

Wir haben zwei Analysen gebrauchter Katalysatormassen angegeben, bei denen wir das Gesamtnickel, sowie den beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure entwickelten Wasserstoff bestimmt hatten. Aus letzterer Zahl ergibt sich die Menge des freien Nickels, bzw. des Nickelsuboxydes. Den Prozentgehalt an Suboxyd haben wir dabei anstatt, wie es ganz richtig wäre, auf den von Verunreinigungen freien Katalysator, auf die Gesamtmenge Nickel bezogen, weil wir den Betrag der Verunreinigungen nicht kannten. Ich gebe ohne weiteres zu, daß diese Art der Berechnung anfechtbar ist. Ganz irreführend ist aber die von Erdmann beliebte Beziehung auf die Gesamtmenge des Katalysators ohne Rücksicht darauf, daß dieser noch erhebliche Mengen fremder Stoffe:

[1]) Chem.-Ztg. 39, 29 (1915).

Fett, Nickelseifen, unverändertes Nickeloxyd, enthält. Aber selbst, wenn man eine solche Berechnungsweise gelten läßt, sind die beiden Analysen nicht, wie Erdmann sich an anderer Stelle[1]) ausdrückt „Blindgänger", sondern beweisen durchaus das, was sie beweisen sollten: die Anwesenheit von freiem Metall. Daß die erste Analyse auch nach Erdmanns Rechnung 124% Suboxyd ergibt, gibt er hier zu, während er es an anderer Stelle verschweigt. Wenn er bei der zweiten 99,4% Suboxyd berechnet, so entspricht dies tatsächlich auch einem Gehalt von über 100%, da Erdmann ja selbst festgestellt hat, daß solche Katalysatoren sogar nach 40stündigem Ausziehen mit Benzol noch 3—4% organische Stoffe enthalten. Es handelt sich bei unseren Analysen keineswegs um Rechenfehler, sondern lediglich um eine nicht unanfechtbare Beziehungsweise.

Ganz einwandfrei ist die folgende Rechnung. Man rechnet aus der entwickelten Wasserstoffmenge nach der Gleichung

$$Ni_3O + 3H_2SO_4 = 3NiSO_4 + H_2O + 2H_2$$

aus, wieviel Nickel in Form von Suboxyd vorhanden sein müßte, um die gemessene Menge Wasserstoff zu liefern. Tut man dies bei unseren Analysen, so findet man folgendes:

1. 48,8 ccm H_2 (20°, 740 mm) entsprechen 0,1129 g wirksamem Nickel[2]) oder 0,1694 g Nickel in Form von Suboxyd Ni_3O. Die Gesamtmenge des Nickels wurde elektrolytisch zu 0,1316 g bestimmt.

2. 25,74 ccm H_2 (19,5°, 735 mm) entsprechen 0,0595 g wirksamem Nickel oder 0,0893 g Nickel in Form von Ni_3O. Die Gesamtmenge Nickel betrug 0,0725 g.

D. h. also: Im ersten Falle hätten 0,0378 g = 28,7%, im zweiten 0,0168 g = 23,2% mehr Nickel vorhanden sein müssen, als die Analyse ergab, wenn der Wasserstoff durch Einwirkung der Säure auf Nickelsuboxyd von der Zusammen-

[1]) Chem.-Ztg. 39, 576 (1915).

[2]) Unter „wirksamem Nickel" verstehe ich hier wie später den Anteil des Gesamtnickels, der mit Schwefelsäure Wasserstoff entwickelt, wobei es zunächst dahingestellt bleiben kann, ob dieser Teil als freies Metall oder in Form von Suboxyd vorliegt. Bei einem Suboxyd von der Formel Ni_4O würde also die Hälfte, bei einem von der Formel Ni_3O zwei Drittel des Gesamtnickels als „wirksames" zu bezeichnen sein.

setzung Ni_3O herrührte. Gibt man dem Suboxyd die Formel Ni_2O, so müßte der Überschuß an Nickel natürlich noch viel größer sein. Unsere Feststellung, daß beide Katalysatoren freies Nickel in erheblicher und zur Erklärung der eingetretenen Fetthärtung durchaus zureichender Menge enthalten, bleibt also vollständig bestehen. Damit ist auch der letzte uns von Erdmann gemachte Vorwurf hinfällig geworden.

Unsere Feststellung, daß „Metalloxyde, insbesondere Nickeloxyde nur dann als Katalysatoren bei der Reduktion ungesättigter Fettsäuren wirksam sind, wenn sie vorher zu Metall reduziert wurden," ist also nicht im geringsten erschüttert.

Im Gegensatz zu seiner früheren Mitteilung gelingt es Erdmann jetzt zuweilen auch, in dem gebrauchten Katalysator freies Nickel nachzuweisen. Er führt diese Nickelbildung auf besondere Ursachen zurück und zwar

a) auf Unreinheit der Öle,
b) auf Überhärtung bei hoher Temperatur.

Daß man auch bei Anwendung reiner Öle nach der Härtung freies Nickel im Katalysator feststellen kann, geht bereits aus unseren früheren Versuchen[1]) hervor und wird durch die Arbeit von Normann und Pungs[2]) bestätigt. Da wir aber in einem Rührbecher aus Kupfer gearbeitet haben und Erdmann die Benutzung solcher Metallgefäße jetzt für unzulässig hält, obgleich er sie früher ebenfalls verwendet hat, habe ich weitere Versuche teils in Bodenrohrkolben nach Erdmann, teils in einem Emaillebecher mit Glasrührer, sowie mit anderen Ölen angestellt.

Von Ölen wurden verwendet: 1. Erdnußöl, Jodzahl 92; 2. Sojaöl, Jodzahl 117; 3. Sesamöl, Jodzahl 110.

Alle drei Öle waren mit Wasserdampf ausgeblasen und zeigten weder bei der von Erdmann empfohlenen Prüfung mit ammoniakalischer Silberlösung, noch bei der richtigen

---

[1]) Dies. Journ. [2] 89, 290 (1914). Nähere Angaben über diese, sowie eine Anzahl weitere Versuche finden sich in der Dissertation von Dr. Bartels. Aus persönlichen Gründen, zuletzt noch durch Einrücken des Verfassers als Kriegsfreiwilliger hat sich die Drucklegung dieser bereits im Frühjahr 1914 abgeschlossenen Arbeit bis jetzt verzögert.

[2]) Chem.-Ztg. 39, 29 (1915).

Becchischen Probe in salpetersaurer Lösung die geringste Reduktionswirkung.

Als Katalysatoren dienten:

1. Ein voluminöses Nickeloxyd, nach der Methode von Erdmann[1]) aus Nickelnitrat und Zucker dargestellt. Es besitzt eine graugrüne Farbe und besteht im wesentlichen aus Nickeloxydul. Es ist im folgenden mit NiO(E) bezeichnet.

2. Reines Nickeloxyd (kobaltfrei) von Kahlbaum. Es sieht rein schwarz aus und besteht im wesentlichen aus Nickeloxyd. Im folgenden ist es mit Ni_2O_3(K) bezeichnet.

3. Ein Nickeloxyd, das durch Glühen von basischem Nickelcarbonat von Merck dargestellt wurde. Es zeigt grauschwarze Färbung und besteht hauptsächlich aus Nickeloxydul, dem etwas Nickeloxyd beigemengt ist. Mit NiO(M) bezeichnet.

4. Ein durch Glühen von Nickelnitrat (kobaltfrei) von Merck dargestelltes Nickeloxyd. Es sieht grauschwarz aus und stellt eine Mischung von Oxyd und Oxydul dar. Es ist mit NiO(N) bezeichnet.

5. Nickelhydroxyd (Kahlbaum).

Reine Nickeloxyde erwiesen sich einem ziemlich starken Elektromagneten gegenüber als völlig unmagnetisch. Wie aber schon Ipatiew[2]) beobachtet hat, enthalten manche Präparate zuweilen metallisches Nickel. Solche Präparate sind teilweise magnetisch; man kann die metallischen Anteile mit dem Magnet ausziehen. Die auf diese Weise gewonnenen Körnchen besitzen sehr gute elektrische Leitfähigkeit; auf Eisenchlorid oder Phosphorwolframsäure wirken sie stark reduzierend.

Die von mir angewandten Oxyde waren völlig unmagnetisch und besaßen keine Reduktionswirkung.

Leitfähigkeit.

Bei allen Versuchen wurden 250—300 Liter Wasserstoff in der Stunde durchgeleitet. Der benutzte Wasserstoff war elektrolytischer und wurde vom Salzbergwerk Neustaßfurt in Bitterfeld bezogen.

[1]) D.R.P. Nr. 260009 vom 19. 12. 1911.

[2]) Dies. Journ. [2] 77, 518 Anmerkung (1908).

Nr.		Angewandte Menge Öl in g	Katalysator	g	Temperatur	Zeitdauer in Stunden	Schmelzpunkt	Jodzahl	Leitfähigkeit	
1	Erdnußöl	200	NiO (E)	1	240°—250°	2	flüssig	74	+	Bodenrohrkolben
2	Sojaöl	„	„	„	„	„	„	107	+	
3	Sesamöl	„	„	„	„	„	„	95	+	
4	Erdnußöl	300	Ni_2O_3 (K)	3	250°—260°	„	47°	46	++	
5	Sojaöl	150	NiO (M)	1,5	„	3	37°	69	++	Rührbecher
6	„	„	NiO (E)	1,5	„	„	46°	48	++	
7	Sesamöl	„	Ni_2O_3 (K)	1,5	„	„	42°	57	++	

Der Katalysator wurde aus dem flüssigen oder in Benzol gelösten Fett mit einem mäßig starken Elektromagnet ausgezogen, die magnetischen Anteile in frisches Benzol übertragen und dies so lange wiederholt, bis das Fett nach Möglichkeit entfernt war. Bei Versuch 1—3 zeigte sich eine geringe, aber deutliche Leitfähigkeit, bei den anderen Versuchen war sie sehr groß, ganz entsprechend der geringen Härtung bei den drei ersten und der besseren Härtung bei den weiteren Versuchen.

Die Beobachtung Erdmanns, daß die mit Benzol behandelten Katalysatoren gegen Luft nicht sehr empfindlich sind, kann ich bestätigen. Es ist nicht notwendig, Ausziehen und Trocknen in einer Kohlensäureatmosphäre vorzunehmen. Daß man freilich nach 40stündiger Behandlung im Extraktionsapparat keine Leitfähigkeit mehr findet, erscheint nicht merkwürdig.

Da alle Präparate mit dem Magnet ausgezogen waren, die ursprünglichen Oxyde aber völlig unmagnetisch sind, das Nickelsuboxyd nach Erdmann aber keine elektrische Leitfähigkeit besitzt, beweist also diese allein schon die Anwesenheit von freiem Metall in sämtlichen Katalysatoren. Von einer „Überhärtung“ kann in keinem Fall die Rede sein, da die Fette zum Teil noch flüssig (Versuch 1—3), zum Teil aber noch weit von völliger Härtung entfernt waren, wie aus Schmelzpunkt und Jodzahl hervorgeht. Daß letztere infolge eintretender Polymerisationen ein falsches Bild über den Verlauf der Härtung geben soll, ist kaum zu befürchten; jedenfalls könnte

sie dann doch nur einen höheren Härtungsgrad vortäuschen, als er wirklich erreicht ist.

Daß die von Tubandt[1]) mit gebrauchten Katalysatoren ausgeführten Widerstandsmessungen bei derartig unreinen Präparaten für das Vorhandensein eines Nickelsuboxydes gar nichts beweisen, ist wohl ohne weiteres selbstverständlich. Wenn beim Erhitzen der Widerstand abnimmt, so liegt dies daran, daß das immer noch vorhandene Fett bzw. die Nickelseife schmilzt und dadurch die Berührung der einzelnen leitenden Körnchen eine innigere wird, nach dem Erkalten nimmt der Widerstand wider zu, sofern sich die organischen Stoffe nicht zersetzt haben. Ebenso kann es natürlich nicht wundernehmen, wenn der Widerstand durch Zusatz vorher reduzierten Nickels abnimmt. Wenn Tubandt[2]) sagt, daß „der bei den nickelfreien Katalysatoren gefundene hohe Widerstand nicht etwa auf Übergangswiderstände zurückzuführen sei, denn diese hätten sich dann bei diesem Versuch ebenso geltend machen müssen wie bei jenen", so ist dies durchaus irrtümlich. Das vorher für sich im Wasserstoffstrom reduzierte Metall darf man nicht ohne weiteres mit dem bei der Fetthärtung aus Oxyd entstehenden vergleichen. Wie der bloße Augenschein lehrt, ist die Korngröße in beiden Fällen eine ganz verschiedene. Die Übergangswiderstände werden sich bei dem im Öl gebildeten, kolloidalen Nickel in ganz anderer Weise bemerkbar machen, als bei dem im Verhältnis hierzu sehr grobkörnigen, für sich reduzierten Metall.

Daß auch bei Anwesenheit von sehr viel freiem Nickel die Leitfähigkeit äußerst gering sein kann, geht wohl am deutlichsten aus dem Versuch X von Siegmund und Suida hervor. Unter Berücksichtigung der organischen Beimengungen im Katalysator berechnen sie das Verhältnis $Ni:O = 6{,}40:1$.[3]) Die Leitfähigkeit dieses Katalysators finden sie außerordentlich klein, obgleich er 75% oder, selbst bei Annahme eines Nickelsuboxyds Ni_3O, noch nahezu 50% metallisches Nickel enthält. Siegmund und Suida nehmen allerdings unverständlicherweise nur einen Gehalt von 2,5% freiem Metall an. Diesen Autoren

[1]) Dies. Journ. [2] 91, 492 (1915).
[2]) Dies. Journ. [2] 91, 495 (1915).
[3]) Dies. Journ. [2] 91, 455 (1915).

gelingt es auch nicht, zugesetztes Nickelmetall durch die Leitfähigkeit wieder aufzufinden. Sie kommen daher zu der merkwürdigen Ansicht, daß dieses bei der Hydrierung oxydiert wird.[1]) Wenn also selbst große Mengen von metallischem Nickel durch die Leitfähigkeit nicht immer erkannt werden können, so läßt sich aus deren Fehlen natürlich kein Schluß auf die Abwesenheit von metallischem Nickel ziehen.

Der hohe spezifische Widerstand ist nicht, wie Erdmann annimmt, eine charakteristische Eigenschaft des Nickelsuboxyds, sondern wird durch die organischen Verunreinigungen bedingt.

Spezifisches Gewicht.

Was soeben über die Widerstandsmessungen gesagt wurde, gilt in noch höherem Maße für die Bestimmungen des spezifischen Gewichts. Vergleicht man die von Siegmund und Suida für verschiedene Katalysatoren gefundenen spezifischen Gewichte (Tabelle S. 456) mit deren Zusammensetzung (Tabelle S. 452), so findet man, daß das spezifische Gewicht im wesentlichen von dem Kohlenstoffgehalt d. h. von dem Gehalt an organischen Beimengungen abhängt.

Nr.	Prozente C	Spez. Gewicht
XV.	11,8	2,81
XVII.	11,6	3,35
V.	10,0	3,80
XVI.	9,9	3,23
VII.	9,8	3,55
IV.	9,6	3,71
III.	8,2	3,49
XVIII.	7,8	3,81
I.	4,8	5,30
VIII.	4,1	5,43
VI.	4,0	5,08
X.	3,0	5,77
XIII.	1,7	7,93

Erdmann findet für reduziertes Nickel das spez. Gewicht 7,6. Nachdem es zum Härten von Baumwollöl gedient hat, zeigt dasselbe Nickel das spez. Gewicht 8,15 (der richtige Wert für reines Nickel ist 8,9). Für Nickeloxyd findet er 4,9 in ungepreßtem Zustand, durch Pressen steigt das spezifische

[1]) A. a. O. S. 466.

Gewicht auf 5,4. Nach Verwendung desselben Oxyds zur Härtung von Leinöl ist es auf 4,2, bei Baumwollöl auf 4,5 gesunken. Durch einstündiges Erhitzen im Vakuum bei 260° steigt es wieder auf 5,2.

Es erübrigt sich wohl, über den Wert derartiger Bestimmungen ein Wort zu verlieren. Jedenfalls ist es sehr kühn, daraus die Eigenschaften eines bisher noch völlig unbekannten Stoffes erschließen zu wollen.

Nickelcarbonylreaktion.

Zum Nachweis des freien Nickels in den gebrauchten Nickeloxydkatalysatoren haben wir die auch von Bedford und Erdmann für diesen Zweck empfohlene Nickelcarbonylreaktion benutzt. Daß wir hierbei im Gegensatz zu den Genannten ein positives Ergebnis erhielten, soll nach Erdmann nur auf fehlerhafter Ausführung der Reaktion beruhen. Die erste Fehlerquelle liegt nach ihm in der Unreinheit der verwendeten Öle. Hierüber habe ich bereits das Nötige gesagt. Eine zweite Fehlerquelle sieht er in der zu hohen Temperatur. Wir haben die Reaktion damals bei 80°—90° ausgeführt. Wie Normann und Pungs inzwischen gezeigt haben, erhält man sie auch schon bei 30°.

Daß trockenes Nickeloxyd bei 90° nicht durch Kohlenoxyd reduziert wird, hat Erdmann selbst festgestellt.

Während die Reduktion von Nickeloxyden mit Wasserstoff nach Erdmann durch die Gegenwart von Öl verhindert oder doch erschwert wird, soll dieses die Reduktion der gleichen Oxyde mit Kohlenoxyd begünstigen. Tatsächlich wirkt Kohlenoxyd bei der von uns angewandten Temperatur noch nicht auf Nickeloxyde ein, oder doch nur so langsam, daß dies für den Nachweis freien Nickels durch die Carbonylreaktion keine Bedeutung hat.

a) 0,2 g NiO (E) wurden in 30 g Sesamöl verteilt und 1 Stunde lang bei 95° Kohlenoxyd durchgeleitet. In einem vorgelegten, erhitzten Glasrohr setzte sich keine Spur eines Nickelspiegels ab; auch mit Dimethylglyoxim konnte nach Ausspülen des Rohrs mit Salpetersäure in der Lösung kein Nickel nachgewiesen werden.

b) 1 g NiO (N) wurde in 100 g Sesamöl verteilt und 1 Stunde lang Kohlenoxyd bei 95° durchgeleitet. Auch hier wurde in dem erhitzten

Glasrohr weder ein Spiegel erhalten, noch ließ sich nach Ausspülen mit Salpetersäure mittels Dimethylglyoxim Nickel nachweisen.

c) 1 g Ni_2O_3 (K) wurde in 50 g Sojaöl verteilt und 1 Stunde lang Kohlenoxyd bei 95° durchgeleitet. Es zeigte sich weder ein Nickelspiegel, noch konnte Nickel mit Dimethylglyoxim nachgewiesen werden.

Die Oxyde änderten ihre Farbe nicht, ein Zeichen, daß nicht einmal das Nickeloxyd zum Oxydul reduziert worden war.

Wenn Erdmann bei seinen Versuchen mit gebrauchten Katalysatoren Nickelspiegel bekommt, so hat er damit, allerdings unfreiwillig, den sicheren Nachweis erbracht, daß sie freies Nickel enthalten. Er müßte denn seinem hypothetischen Suboxyd die Eigenschaft zuschreiben, durch Kohlenoxyd leichter reduziert zu werden als die gewöhnlichen Nickeloxyde, während es sich Wasserstoff gegenüber gerade umgekehrt verhalten soll. Bei den vielen merkwürdigen Eigenschaften des Nickelsuboxyds könnte freilich auch dies nicht wundernehmen. Bei den früheren Versuchen von Erdmann hat das Suboxyd diese Reduktionsfähigkeit anscheinend noch nicht gehabt, sonst hätte die Carbonylreaktion doch auch damals schon eintreten müssen.

Erdmann glaubt die Reduktionswirkung des Kohlenoxyds auf das Nickeloxyd dadurch bewiesen zu haben, daß er gleichzeitig mit der Carbonylbildung das Auftreten einer kleinen Menge Kohlendioxyd feststellen konnte. Er nimmt ohne weiteres an, daß dieses dadurch gebildet wird, daß das Kohlenoxyd durch das Nickeloxyd oxydiert wird. Hierbei hat er aber die bereits bekannte Tatsache[1]) nicht beachtet, daß Kohlenoxyd beim Überleiten über metallisches Nickel in Kohlendioxyd und Kohlenstoff zerfällt. Diese Reaktion

$$2\,CO = CO_2 + C$$

tritt schon bei 80°—85° ein, wie aus folgendem Versuch hervorgeht.

2 g Ni_2O_3 (K) wurden 1 Stunde lang bei 280° im Wasserstoffstrom reduziert. Nach dem Abkühlen wurde bei 80°—85° Kohlenoxyd darüber geleitet. Dieses wurde aus Ameisensäure und Schwefelsäure entwickelt und zunächst durch einen Turm mit festem Ätzkali, dann durch eine Waschflasche mit alkalischer Pyrogallollösung und eine solche mit Barytwasser geleitet und mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Nach

[1]) Gmelin-Kraut-Friedheim-Peters, Handb. der anorg. Chem. I, 3, S. 565.

dem Überstreichen des reduzierten Nickels ging das Gas wiederum durch eine Flasche mit Barytwasser. Während die vorgelegte Baryumhydroxydlösung ebenso wie die Pyrogallollösung unverändert blieben, erzeugte das austretende Gas in dem Barytwasser sehr bald eine Trübung von Baryumcarbonat, die sich nach $^1/_2$—1 Stunde zu einem erheblichen Niederschlag vermehrte. Beim Auflösen des Nickels in verdünnter Schwefelsäure blieb eine kleine Menge Kohle zurück, während sich die gleiche Menge Oxyd völlig klar löste. Der Zerfall des Kohlenoxyds in Kohlendioxyd und Kohlenstoff findet also bei Gegenwart von feinverteiltem Nickel schon bei 80°—85° statt. Hierdurch erklärt sich das Auftreten von Kohlendioxyd bei dem Versuch von Erdmann. „Er bietet ein lehrreiches Beispiel, wie eine an sich richtige Beobachtung durch Vernachlässigung der vorhandenen Fehlerquellen zu ganz falschen Schlüssen führen kann" (Erdmann)[1].

Zur weiteren Bestätigung unserer früheren Feststellung, daß sich freies Nickel durch Carbonylbildung schon nachweisen läßt, wenn erst eine geringe Härtung eingetreten ist, habe ich folgende Versuche ausgeführt.

Nr.		Katalysator	Zeitdauer in Stunden	Schmelzpunkt	Jodzahl
8	Sojaöl	Ni_2O_3 (K)	2	39°	64
9	Sesamöl	„	„	41°	59
10	Sojaöl	NiO (N)	5	flüssig	103

Alle Versuche wurden mit 100 g Öl und 1 g Katalysator im Bodenrohrkolben bei 250°—260° unter Durchleiten von 250—300 Liter Wasserstoff in der Stunde ausgeführt.

Nach dem Abkühlen wurde bei Versuch 8 und 9 bei 32°—33°, bei Versuch 10 bei 50° Kohlenoxyd durchgeleitet. Das entstehende Nickelcarbonyl wurde in einem erhitzten Glasrohr zersetzt. Bei Versuch 8 war die Nickelabscheidung schon nach 5 Minuten bemerkbar; nach 10 Minuten war der Nickelspiegel sehr stark. Bei Versuch 9 war die Nickelabscheidung etwas geringer, nach $^1/_4$ Stunde war aber der Spiegel bereits sehr deutlich. Bei Versuch 10 hatte sich nach 20 Minuten ein starker Nickelspiegel gebildet.

Stellt man den gleichen Versuch mit reduziertem Nickel an, das zur Ölhärtung gedient hat, so erhält man keineswegs immer sofort einen Nickelspiegel; man muß oft $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde lang warten, bis sich ein solcher bildet. Zuweilen bleibt er

[1] A. a. O. S. 498.

auch nach dieser Zeit aus, wenn z. B. bei unreinen Ölen die einzelnen Nickelteilchen von den Verunreinigungen stark umhüllt sind. Das Ausbleiben der Reaktion ist daher kein Beweis für die Abwesenheit, ihr Eintreten dagegen immer ein Beweis für die Anwesenheit von freiem Nickel.

Zusammensetzung des Katalysators.

In unserer früheren Arbeit hatten wir zwei Analysen gebrauchter Nickeloxydkatalysatoren mitgeteilt, aus denen zweifellos hervorging, daß sie selbst bei Annahme eines Nickelsuboxyds von der Formel Ni_3O freies Nickel enthielten. Unser Befund ist dann von Normann und Pungs durch eine größere Zahl von Analysen bestätigt worden. Wenn Erdmann dieser Nachweis nicht gelingt, so liegt dies u. a. daran, daß er die auch nach seinen eigenen Analysen in den Katalysatoren vorhandenen fremden Bestandteile ganz unberücksichtigt läßt; ebensowenig nimmt er darauf Rücksicht, daß noch erhebliche Mengen von Nickeloxyd darin enthalten sind, wovon man sich in den meisten Fällen beim Lösen in Säure schon durch den bloßen Augenschein überzeugen kann. Durch Beimengung einer genügenden Menge von Nickeloxyd kann natürlich der Gehalt an Nickel stets soweit heruntergedrückt werden, daß er unter den eines Suboxyds sinkt.

Um auch dem Einwand zu begegnen, daß der früher von uns benutzte Kupferbecher irgend einen Einfluß auf das Ergebnis ausgeübt haben könnte, habe ich die folgenden Versuche teils in einem Emaillebecher mit Glasrührer, teils in einem Bodenrohrkolben nach Erdmann ausgeführt.

Nr.		Angewandte Menge Öl in g	Katalysator	g	Temperatur	Zeitdauer in Stunden	Wasserstoff Stundenliter	Schmelzpunkt	Jodzahl	
1	Erdnußöl	200	NiO (E)	1	240°-250°	2	250-300	flüssig	74	Bodenrohrkolben
11	Sojaöl	100	„	1	250°-260°	3	„	56°	33	Bodenrohrkolben
12	Sesamöl	100	Ni_2O_3 (K)	1	„	„	100-150	flüssig	—	Rührbecher
7	„	150	„	1,5	„	„	250-300	42°	57	Rührbecher

Nr. 1. Der mit dem Magnet ausgezogene Anteil des Katalysators entwickelte beim Lösen in verdünnter Schwefelsäure 23,8 ccm H_2 (0°,

760 mm), entspr. 0,585 g wirksamem Nickel. Die Gesamtmenge des Nickels wurde elektrolytisch zu 0,0850 g bestimmt. Würde die Wasserstoffentwicklung durch ein Suboxyd Ni_2O veranlaßt sein, so hätte mindestens 0,0877 g Gesamtnickel gefunden werden müssen, d. h. 3,2% mehr, als wirklich vorhanden war.

Nr. 11. Beim Lösen in Schwefelsäure wurden 50 ccm H_2 (0°, 760 mm) erhalten, entspr. 0,1307 g wirksamem Nickel. Die Gesamtmenge des Nickels betrug 0,1500 g. Bei Annahme eines Suboxyds hätten 0,1961 g Nickel vorhanden sein müssen, also 30,7% mehr als gefunden wurde.

Nr. 12. Beim Lösen in Schwefelsäure entwickelten sich 16,9 ccm H_2 (0°, 760 mm), entspr. 0,0398 g wirksamem Nickel. Die Gesamtmenge des Nickels betrug 0,0537 g. Bei Annahme eines Suboxyds Ni_3O hätten 0,0597 g Nickel vorhanden sein müssen, d. h. 11,2% mehr als gefunden wurden.

Nr. 7. Beim Lösen in Schwefelsäure wurden 47,6 ccm H_2 (0°, 760 mm) erhalten, entspr. 0,1244 g wirksamem Nickel. Die Gesamtmenge des Nickels betrug 0,1629 g. Wollte man die Wasserstoffentwicklung auf ein Suboxyd Ni_3O zurückführen, so hätten mindestens 0,1866 g Nickel gefunden werden müssen, also 14,6% mehr als vorhanden war.

Alle vier Analysen beweisen also selbst bei Annahme eines Nickelsuboxyds Ni_3O die Anwesenheit von freiem Nickel. Gibt man dem Suboxyd die Formel Ni_2O, so ist die Menge des freien Nickels natürlich viel größer. Sieht man von der rein hypothetischen und durch nichts begründeten Annahme eines Suboxyds überhaupt ab, so ist das wirksame Nickel gleich dem freien Nickel, d. h. es sind bei

Nr. 1	68,8%	Nr. 19	74,1%
Nr. 12	76,4 „	Nr. 9	87,1 „

freies Nickel vorhanden gewesen.

Die im vorstehenden beschriebenen Untersuchungen haben somit unsere früheren Angaben in allen Punkten bestätigt: Bei der Anwendung von Nickeloxyden zur katalytischen Reduktion ungesättigter Fette wird stets metallisches Nickel gebildet, das sich durch die elektrische Leitfähigkeit, durch Nickelcarbonylbildung und durch die Analyse nachweisen läßt.

Da Erdmann die Tatsache der Nickelbildung nicht mehr ernstlich bestreiten kann, stellt er jetzt die Behauptung auf, das so gebildete freie Nickel besitze gar keine katalytische Wirkung, diese komme allein seinem hypothetischen Nickelsuboxyd zu.[1]) „Die Hauptfrage ist nicht die, ob durch irgendwelche besonderen Umstände eine Reduktion des Nickeloxydes

[1]) Dies. Journ. [2] 91, 481 (1915).

bis zu metallischem Nickel während der Ölhärtung herbeigeführt werden und dieses Nickel dann am Schlusse des Versuchs qualitativ nachgewiesen werden kann. Vielmehr handelt es sich um die Frage: Sind Nickeloxyde oder ist ein bestimmtes Nickeloxyd imstande, Wasserstoff katalylisch zu übertragen?"

„Die Sache liegt demnach so, daß jeder erfolgreiche, ohne Nickelbildung verlaufene Hydrogenisationsversuch[1]), der in einem beliebigen Stadium der Härtung abgebrochen werden kann, den Beweis entscheidend vervollständigt, daß ein Nickeloxyd der Katalysator ist und dem Metall bei diesem Prozeß keine Bedeutung für die Wasserstoffübertragung zukommt, daß hingegen alle Versuche, bei denen etwas Nickel qualitativ gefunden wird, nicht das Gegenteil beweisen." Die Beweisführung macht er sich sehr leicht. Weil er bei einigen Versuchen mit Nickeloxyden eine bessere Härtung erzielt als mit dem aus dem gleichen Oxyd reduzierten Metall, soll das letztere überhaupt bedeutungslos sein.

Wir hatten es in unserer früheren Mitteilung dahingestellt gelassen, ob nicht die Anwendung von Nickeloxyden gegenüber der von metallischem Nickel insofern einen technischen Fortschritt bedeute, als das bei der Reduktion des Oxyds im Öl entstehende Metall viel feiner verteilt und daher katalytisch wirksamer sein konnte. Nach unseren damaligen Versuchen war dies nicht der Fall; wir erhielten ein besseres Ergebnis, wenn wir das Oxyd vorher zu Metall reduzierten, als wenn wir es als Oxyd anwandten. Die bei weitem beste Härtung erhielten wir mit einem technischen Katalysator, der sicher alles Nickel als Metall enthielt. Die von uns veröffentlichten Kurven sollen nicht nur den Verlauf unserer eigenen Versuche mit Nickel und Nickeloxyd darstellen, sondern tun dies auch wirklich und haben mit den aus dem chemischen Laboratorium der Ölwerke Germania in Emmerich dem Patentamt im Einspruchsverfahren mitgeteilten Versuchen gar nichts zu tun. Wenn Erdmann eine Ähnlichkeit (nicht Identität) der Zahlen bei Anwendung des technischen Katalysators (und nur bei diesem einen Versuch) findet, so ist dies ganz richtig, aber auch nicht verwunderlich, da dieser technische Katalysator

[1]) D. h. jeder Versuch, bei dem es Erdmann nicht gelingt, freies Nickel nachzuweisen.

eben der gleiche war, wie er in Emmerich zur Ölhärtung benutzt wird. Es wäre im Gegenteil merkwürdig, wenn man unter gleichen Versuchsbedingungen mit dem gleichen Material wesentlich verschiedene Zahlen finden würde. Die Herstellungsweise dieses Katalysators haben wir damals aus guten Gründen nicht näher beschrieben. Im übrigen haben wir unsere Versuchsbedingungen so weit angegeben, daß jeder vorurteilsfreie Leser die Ergebnisse nachprüfen kann, wie dies auch bereits mehrfach geschehen ist.

Wenn Erdmann mit seiner Unterscheidung zwischen Gutachten und wissenschaftlicher Arbeit sagen will, daß ein Gutachten weniger gut begründet zu sein braucht, so bin ich durchaus anderer Meinung.

Die von Erdmann gemachte Beobachtung der besseren Wirkung des Nickeloxydes ist, ebenso wie die unsrige der besseren Wirkung des Metalls, richtig, aber beide sind unvollständig. Wie die nachfolgenden Versuche zeigen, besitzt in manchen Fällen das Oxyd als solches, in anderen das daraus durch Reduktion entstandene Metall die bessere katalytische Wirkung. Die Versuche wurden mit drei verschiedenen Oxyden, sowie dem daraus durch einstündiges Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 280° gewonnenen Metall ausgeführt. Die Härtung mit dem Oxyd wurde bei 250°—260°, die mit dem Metall bei 170°—180° vorgenommen.

Zeit in Stunden	NiO (E) Sojaöl Bodenrohrkolben				Ni_2O_3 (K) Sesamöl Emaillebecher				$Ni(OH)_2$ Kahlbaum Sesamöl Emaillebecher			
	Oxyd		Metall		Oxyd		Metall		Oxyd		Metall	
	Jodzahl	Schmelzpunkt	Jodzahl	Schmelzpunkt	Jodzahl	Schmelzpunkt	Jodzahl	Schmelzpunkt	Jodzahl	Schmelzpunkt	Jodzahl	Schmelzpunkt
0	117	—	117	—	110	—	110	—	110	—	110	—
½	106	—	110	—	103	—	108	—	—	—	—	—
1	92	—	103	—	95	—	107	—	74	29°	58	42°
1½	75	34°	91	—	82	—	105	—	—	—	—	—
2	59	41°	81	—	66	37°	104	—	60	41°	42	51°
2½	—	48°	69	37°	63	38°	101	—	—	—	—	—
3	33	56°	58	42°	57	42°	95	—	56	44°	33	55°

Das von uns früher angewandte Oxyd war durch Glühen von gewöhnlichem Nickelnitrat (von Merck) hergestellt. Neuere Versuche haben ergeben, daß es sehr auf die Natur des Oxyds ankommt, ob es als Oxyd oder als Nickel wirksamer ist. Chemisch reine Oxyde härten im allgemeinen, aber nicht immer, besser als das daraus gewonnene Metall, bei technischen ist es meist umgekehrt. Der Widerspruch zwischen Erdmanns und unseren Versuchen ist also wohl darauf zurückzuführen, daß Erdmann mit chemisch reinem, wir dagegen mit einem technisch reinen Oxyd gearbeitet haben. Für die Entscheidung einer technischen Frage ist es doch wohl richtiger, nicht von chemisch reinen, sondern von gewöhnlichen Handelspräparaten auszugehen. Die schlechte Wirkung des ganz reinen Metalls ist sicher darauf zurückzuführen, daß es bei der Reduktion stark zusammensintert und daher eine viel kleinere Oberfläche besitzt, als das durch Reduktion im Öl entstehende Metall, das am Zusammensintern sowohl durch das Öl, wie das stets vorhandene unreduzierte Oxyd verhindert wird. Letzteres wirkt hierbei wie ein indifferenter Träger. Zur völligen Aufklärung, warum einmal das Oxyd, ein andermal das Metall die bessere Wirkung zeigt, sind jedoch noch eingehendere Untersuchungen nötig. Aber auch in den Fällen, bei denen man mit dem Oxyd bessere Ergebnisse erhält, als mit dem Metall, handelt es sich nicht um einen anderen Katalysator, sondern lediglich um eine andere Herstellungsweise des gleichen Katalysators, nämlich des metallischen Nickels. Diese kann an sich sehr wohl einen technischen Fortschritt bedeuten und daher auch patentfähig sein.

Die Bildung metallischen Nickels im Katalysator soll sich nach Erdmann dadurch zu erkennen geben, daß der Katalysator aus dem gehärteten Öl ausflockt. Der ausgeflockte Katalysator soll seine katalytische Wirkung völlig verloren haben. „Ein solcher nickelhaltiger, ausgeflockter Niederschlag ist unbrauchbar zur Wasserstoffübertragung. Nickelbildung muß also bei dem Nickeloxydhärteprozeß mit möglichster Sorgfalt vermieden werden“.[1]) Daß der Katalysator nach Beendigung der Härtung, wenn die Jodzahl ganz oder doch nahezu

[1]) A. a. O. S. 487 Anmerkung 2.

auf Null gesunken ist, ausflockt, stimmt mit meinen Beobachtungen überein. Dieser ausgeflockte Katalysator ist aber keineswegs unwirksam; bringt man ihn in frisches Öl, so verteilt er sich darin wieder ebenso wie vorher mit tiefschwarzer Farbe. Er zeigt in vielen Fällen infolge seines Gehaltes an freiem Nickel jetzt sogar eine noch bessere katalytische Wirkung als das ursprüngliche Oxyd.

Bei dem folgenden Versuch habe ich alle Bedingungen so gewählt, wie sie nach Erdmann für eine Nickelbildung möglichst günstig, also für eine Nickeloxydkatalyse möglichst ungünstig sind: zu große Menge des Katalysators, zu hohe Temperatur, „Überhärtung".

100 g Sesamöl wurden mit 5 g Ni_2O_3 (K) 9 Stunden lang bei 275° bis 285° im Bodenrohrkolben gehärtet. Der Katalysator war vollständig ausgeflockt und konnte durch Abgießen leicht vom Fett getrennt werden. Dieses hatte den Schmelzpunkt 67° und die Jodzahl 2,5. Der vom Fett möglichst befreite Katalysator wurde mit 100 g frischem Sesamöl versetzt, in dem er sich leicht verteilte. Die Mischung zeigte den Schmelzpunkt 25° und die Jodzahl 79. Nach dreistündiger Härtung bei 200° hatte das Fett den Schmelzpunkt 54°. Der wiederum völlig ausgeflockte Katalysator wurde jetzt mittels Benzol vom Fett vollständig befreit und mit dem Magnet ausgezogen. Mit 0,5 g des magnetischen Anteils wurden von neuem 50 g Sesamöl 3 Stunden lang bei 240°—250° gehärtet und hierbei der Schmelzpunkt 55° erreicht.

Hieraus ergibt sich, daß auch ein ausgeflockter, also auch nach Erdmann nickelhaltiger, Katalysator sehr wirksam sein kann.

Da sich die Suboxydtheorie als ungenügend erwiesen hat, unsere Feststellung zu widerlegen, daß bei der Fetthärtung mit Nickeloxyden immer freies Nickel gebildet wird, muß Erdmann jetzt schon seine Zuflucht zu Nickeloxydhydrüren nehmen. Daß man sich solche Nickeloxydhydrüre theoretisch, d. h. auf dem Papier, leicht vorstellen kann, gebe ich gern zu; damit ist aber noch nicht bewiesen, daß sie auch wirklich vorhanden sind, insbesondere, daß sie bei der Nickeloxydkatalyse eine Rolle spielen.

Das Vorhandensein von Hydrüren in den Katalysatoren schließt Erdmann lediglich daraus, daß sie beim Erhitzen auf 260°—270° Wasser abgeben. Dieses Wasser rührt aber teils von einer Zersetzung der organischen Stoffe her, teils ist

es auch wohl schon als solches noch in den Katalysatoren enthalten, da sie nur bis zu „fast“ konstantem Gewicht getrocknet waren.

Daß die Reduktion des Nickeloxyduls durch die Gegenwart ungesättigter organischer Verbindungen hinderlich beeinflußt wird, ist auch meine Ansicht. Diese Behinderung besteht aber nicht, wie Erdmann meint, darin, daß die Reduktion bei der Bildung eines Suboxyds stehen bleibt, sondern darin, daß die Reduktion zunächst nur oberflächlich erfolgt. Sobald die Oberfläche zu Metall reduziert ist, setzt die katalytische Wirkung ein und der Wasserstoff wird zur Hydrierung der organischen Substanz verbraucht; die weitere Reduktion des Nickeloxyds wird daher langsamer erfolgen, um so mehr, als die Metallschicht das darunter befindliche Oxyd vor der unmittelbaren Einwirkung des Wasserstoffs schützt.

Die Existenzfähigkeit eines Nickelsuboxyds ist von mir niemals bestritten worden. Ich bestreite nicht einmal die Möglichkeit, daß ein solches Suboxyd bei der Fetthärtung mit Nickeloxyden gebildet werden kann, da das Nichtvorhandensein eines solchen Suboxyds in den Katalysatoren überhaupt nicht beweisbar ist. Es steht also jedem frei, die Gegenwart eines Suboxyds darin anzunehmen und diesem auch katalytische Wirkungen beizulegen. Begründet ist allerdings eine derartige Annahme nicht. Wir wissen, daß metallisches Nickel ein ausgezeichneter Katalysator ist; wir wissen ferner, daß in den Katalysatoren metallisches Nickel in genügender Menge vorhanden ist; wir wissen nicht, ob darin außerdem noch ein Nickelsuboxyd enthalten ist; wir wissen ebensowenig, ob ein solches Nickelsuboxyd katalytische Eigenschaften besitzt. Der Unterschied in der Auffassung von Erdmann und mir besteht nun darin, daß er aus dem eben angeführten den Schluß zieht, daß Nickelsuboxyd der eigentliche Katalysator ist, während ich daraus schließe, daß das freie Nickel die katalytische Wirkung ausübt.

Zusammenfassung.

1. Durch die von Bartels und mir ausgeführten Untersuchungen ist festgestellt, daß Nickeloxyde als Reduktions-

katalysatoren bei der Fetthärtung nur dann wirksam sind, wenn sie freies Metall enthalten.

2. Die gegen unsere früheren Versuche von Erdmann erhobenen Einwände beruhen größtenteils auf falschen Voraussetzungen und sind ohne Ausnahme hinfällig.

3. Die Anwesenheit von freiem Nickel in den gebrauchten Katalysatoren wurde durch weitere Versuche mit anderen Ölen und anderen Nickeloxyden aufs neue bestätigt.

4. Mangel an Leitfähigkeit oder Nichteintreten der Carbonylreaktion ist niemals beweisend für die Abwesenheit, der positive Ausfall dieser Prüfungen dagegen stets beweisend für die Anwesenheit von freiem Nickel.

5. Die spezifischen Gewichte der Katalysatoren hängen im wesentlichen von der Menge der organischen Verunreinigungen ab und beweisen daher nichts für das Vorhandensein eines Nickelsuboxyds.

6. Die von Bedford und Erdmann ausgesprochene, auch von Siegmund und Suida vertretene Ansicht, daß bei der Fetthärtung mittels Nickeloxyden ein Nickelsuboxyd gebildet werde, ist durch nichts gerechtfertigt. Ebenso unbewiesen ist die von Erdmann neuerdings aufgestellte Theorie der Bildung von Nickeloxydhydrüren.

Freiburg i/Br., Oktober 1915.

Die angebliche Bildung von Persilikat bei der Einwirkung von Luft auf Natriumsilikatlösungen;

von

Hugo Ditz.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für chemische Technologie anorgan. Stoffe der Deutschen Technischen Hochschule zu Prag.]

Im Anschluß an eine vorausgehende Veröffentlichung von A. Komarowsky[1]), betreffend die Einwirkung des Wasserstoffperoxyds auf das Kieselsäuregel, welche zu einem Produkte führte, das entweder als Perkieselsäure oder als Perhydrogel der Kieselsäure anzusehen ist, wurden von Ed. Jordis[2]) einige Beobachtungen mitgeteilt, welche die Annahme von Persilikaten stützen sollten. Unter anderem gibt Jordis an, daß aus Wasserglas- oder Alkalisilikatlösungen genügender Konzentration, die einige Monate lose verschlossen oder offen an der Luft stehen gelassen worden waren, bei Zusatz von Salzsäure neben Kohlensäure deutlich Chlorgas entweicht. So zeigte eine 2 mol. Natriumsilikatlösung, die etwa ein Jahr lang in offener Flasche im Zimmer, später im Keller gestanden hatte und infolge Einwirkung der Luftkohlensäure einen starken Bodensatz aufwies, beim Versetzen mit Salzsäure das Entweichen von Kohlensäure mit starkem Geruch nach Chlor und die gleiche Erscheinung wurde an anderen Lösungen, die auch monatelang standen, ebenfalls beobachtet. Dazu bemerkte dann Jordis: „Eine Täuschung oder ein Zufall ist daher ausgeschlossen. Eine Erklärung der Erscheinung, die an die Aufnahme von Sauerstoff durch Terpentinöl erinnert, kann noch nicht gegeben werden.“ Obwohl also danach eine Erklärung für die gemachte Beobachtung nicht gegeben werden konnte, so wurde diese doch ausdrücklich als eine Stütze für die Annahme von Persilikaten angesehen.

Ohne die Existenzmöglichkeit von Persilikaten selbst in Zweifel zu ziehen, muß doch die Aufnahme von Sauerstoff bei

[1]) A. Komarowsky, Chem. Ztg. 38, 121 (1914).
[2]) Ed. Jordis, Chem. Ztg. 38, 221 (1914).

der Einwirkung von Luft auf Alkalisilikatlösungen (bei gewöhnlicher Temperatur und normalem Druck) unter Bildung eines Persilikates gleichviel welcher Zusammensetzung von vornherein als wenig wahrscheinlich angesehen werden. Denn für die bekannten Persalze (Perborat, Percarbonat usw.) ist eine ähnliche Entstehungsmöglichkeit bisher meines Wissens nicht beobachtet worden, so daß es auffallend wäre, daß dies gerade bei der Kieselsäure, der, wie Jordis selbst annimmt, die Fähigkeit zur Bildung der Perverbindung nur in schwächerem Grade zukommen dürfte, der Fall sein sollte.

Nun bestand die von Jordis gemachte Beobachtung darin, daß bei Zusatz von Salzsäure zu längere Zeit an der Luft stehenden Natriumsilikatlösungen die entweichende Kohlensäure deutlichen bzw. starken Geruch nach Chlor aufwies. Irgend eine andere Reaktion, welche auf das Vorhandensein einer Perverbindung hindeuten würde, wurde anscheinend nicht ausgeführt, wenigstens ist darüber nichts angegeben. Nun dürfte aber etwa vorhandenes Persilikat bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure unter Bildung von Kieselsäure und Wasserstoffperoxyd zerfallen, also dann die Reaktionen des letzteren zeigen, wie dies ja auch beim Percarbonat und Perborat der Fall ist.[1]) Dafür würden auch die Angaben von Komarowsky (a. a. O.) sprechen, gemäß welchen die durch Einwirkung von 30 prozent. Wasserstoffperoxyd auf das Hydrogel der Kieselsäure erhaltene Substanz Kaliumpermanganatlösung entfärbt und die Reaktion auf Überchromsäure gibt. Die von Komarowsky außerdem noch angeführten Reaktionen, Abspaltung des Halogens aus Salzsäure bzw. Kaliumjodidlösung, können naturgemäß nicht als charakteristisch für Wasserstoffperoxyd bzw. für die Perverbindung der Kieselsäure angesehen werden, besonders dann, wenn die Möglichkeit vorliegt, daß die zu prüfende Substanz Verunreinigungen enthalten könnte, welche die gleichen Reaktionen hervorrufen.

So z. B. könnte die Ausscheidung von Jod aus Kaliumjodidlösung (bei Gegenwart von Säure) eintreten, wenn die Kieselsäure bzw. das Wasserglas Ferrieisen als Verunreinigung

[1]) Vgl. die Angaben in Gmelin-Friedheim, Handbuch d. anorg. Chemie, Bd. II, Abt. 1, S. 423 u. 450.

enthalten würden, was häufig der Fall sein dürfte.[1]) Das Freiwerden von Chlor bei der Zersetzung mit Salzsäure könnte beispielsweise dann zu beobachten sein, wenn das Wasserglas Mangan als Verunreinigung enthält, da dieses bei der Einwirkung von Luft (bei Gegenwart von Hydroxylionen) infolge Autoxydation in eine höhere Oxydationsform übergehen und dann mit Salzsäure Chlor liefern würde. Aber selbst wenn man von der möglichen Gegenwart dieser beiden Verunreinigungen im Wasserglas zunächst ganz absehen wollte, so müßte noch ein anderer Umstand in Berücksichtigung gezogen werden, der speziell die Entstehung von Chlor bei Zersetzung der längere Zeit der Luft ausgesetzten Wasserglaslösung möglicherweise verursachen könnte, ohne daß dabei die von Jordis angenommene Bildung von Persilikat eine Rolle spielen würde.

Gelegentlich der Nachprüfung einiger von N. Tarugi[2]) und von W. Vaubel[3]) gemachten Beobachtungen über die angebliche Bildung eines Peroxyds bei der Einwirkung von Luft auf Kalkhydrat (bei gewöhnlicher Temperatur) habe ich vor etwa 2 Jahren[4]) festgestellt, daß die von den genannten Verfassern mitgeteilten Reaktionen nicht auf vorhandenes Peroxyd, sondern durch im Kalkhydrat enthaltene Verunreinigungen (hauptsächlich Eisen in Ferriform, zum Teil auch Mangan), sowie auf infolge der Einwirkung der Luft auf das Kalkhydrat gebildetes Nitrit hervorgerufen werden. Es konnte gezeigt werden, daß Kalkhydrat schon nach 4—5stünd. Lufteinwirkung bei der Prüfung mit der essigsauren Lösung von α-Naphtylamin–Sulfanilsäure eine auf Nitrit hinweisende Rosafärbung ergab, die mit der Fortdauer der Lufteinwirkung zunahm. Dagegen konnte selbst nach 100tägiger Lufteinwirkung mit der äußerst empfindlichen und charakteristischen Titansäurereaktion Superoxyd im Kalkhydrat nicht nachgewiesen werden. Über die Art der Bildung von Nitrit (und Nitrat) in der Luft

---

[1]) Vgl. Ed. Jordis, Z. anorg. Chem. 56, 300 ff. (1907).

[2]) N. Tarugi, Gazz. chim. 34, II, 254 (1904); Chem. Centr. 1904, II, S. 1531.

[3]) W. Vaubel, Z. angew. Chem. 25, 2300 (1912); dies. Journ. [2] 86, 366 (1912); 88, 61 (1913).

[4]) H. Ditz, dies. Journ. [2] 87, 208 (1913); 88, 443 (1913); vgl. auch Z. angew. Chem. 26, I, 596 (1913).

ausgesetztem Kalkhydrat und anderen Verbindungen habe ich dann mit Fr. Kanhäuser weitere Untersuchungen durchgeführt und die mit dieser Frage in Zusammenhang stehende Literatur eingehend besprochen.[1])

Die grundlegende Beobachtung, wonach verschiedene Substanzen bei der Einwirkung der Luft Stickstoffsäuren aus derselben aufnehmen können, sowie die Entstehungsursache dieser Verbindungen waren bereits vielfach Gegenstand von Untersuchungen und Kontroversen gewesen. Nach A. Baumann[2]), der die in älteren Arbeiten enthaltenen Untersuchungsergebnisse einer Nachprüfung unterzogen und zahlreiche neue Beobachtungen mitgeteilt hatte, nehmen besonders alkalische Verbindungen Stickstoffsäuren, die in der Luft als solche enthalten sind und deren Bildung auf Verbrennungsvorgänge zurückgeführt werden kann, auf. In meiner erwähnten, mit Kanhäuser veröffentlichten Abhandlung wurden auf Grund von Versuchen Angaben über den Chemismus der Bildung der Stickstoffsäuren und ihrer Aufnahme durch Kalkhydrat gemacht, welch letzterer Vorgang auch in quantitativer Hinsicht studiert worden ist. Die Absorption der Stickstoffsäuren aus der Luft erfolgt naturgemäß auch durch andere alkalische Verbindungen, wie Barythydrat, Ätzkali, selbst durch Calciumcarbonat, ferner auch durch Kalkmilch, so daß angenommen werden konnte, daß auch die infolge eintretender Hydrolyse stark alkalische Lösung des Wasserglases sich in gleicher Weise verhalten dürfte.

Käufliches Wasserglas wurde in ziemlich konzentrierter wäßriger Lösung in Porzellanschalen an der Luft stehen gelassen und von Zeit zu Zeit (bei wiederholter Ergänzung des verdampfenden Wassers) Proben der Lösung auf Nitrit (mit α-Naphtylamin–Sulfanilsäurereagens) und auf Wasserstoffperoxyd (mittels der Titansäurereaktion) geprüft. Schon nach 2 Tagen konnte bei der Prüfung auf Nitrit (in essigsaurer Lösung) eine ziemlich intensive Rosafärbung beobachtet werden; mit der Titansäurelösung trat keinerlei Färbung auf. Diese Reaktionen wurden nun bei zwei Wasserglaslösungen 3 Monate hindurch in verschiedenen Zeitabständen (nach 1, 2, 4, 10, 11 und 12 Wochen) wiederholt, wobei sich eine bedeutende Zu-

[1]) H. Ditz u. Fr. Kanhäuser, dies. Journ. [2] 88, 456 (1913).
[2]) A. Baumann, Landw. Versuchsstat. 35, 217 (1889).

nahme der Rotfärbung bei der Reaktion auf Nitrit ergab, während die Prüfung auf Wasserstoffperoxyd auch nach dreimonatiger Lufteinwirkung negativ ausfiel. Bei der großen Empfindlichkeit der für Wasserstoffperoxyd charakteristischen Titansäurereaktion kann, da nach dreimonatiger Lufteinwirkung keine Spur von Wasserstoffperoxyd nachweisbar war, daraus der Schluß gezogen werden, daß dies voraussichtlich bei noch längerer Einwirkung auch kaum der Fall sein wird. Nach dem früher Gesagten ist dann aber auch der weitere Schluß gestattet, daß die Entstehung von Persilikat bei der Einwirkung von Luft auf Alkalisilikatlösung (bei gewöhnlicher Temperatur und normalem Druck) sehr unwahrscheinlich ist.

Während bei der Prüfung auf Nitrit mit dem Naphtylaminreagens in der 3 Monate lang der Luft ausgesetzten Wasserglaslösung eine sehr intensive rote Färbung beobachtet wurde, gab die mit der Brucinreaktion ausgeführte Prüfung auf Nitrat nur eine äußerst schwache Gelbfärbung. Quantitative Bestimmungen über die Menge der aufgenommenen Stickstoffsäuren habe ich nicht durchgeführt. Wie seinerzeit mitgeteilt worden ist[1]), enthielt ein 40 Tage lang der Luft ausgesetztes Kalkhydrat 0,0205% HNO_2 und 0,0094% HNO_3. Die Gesamtmenge an aufgenommenen Stickstoffsäuren und ebenso das Verhältnis von HNO_2:HNO_3 könnte bei der Wasserglaslösung ein ganz anderes, als beim festen Kalkhydrat sein, da bei jener die Einwirkung auf eine allerdings durch Kieselsäure und Carbonat stark getrübte Lösung erfolgt und auch andere Verhältnisse hinsichtlich der Hydroxylionenkonzentration gegeben sind, die auf das Verhältnis der beiden Stickstoffsäuren, worauf auch schon (a. a. O.) hingewiesen worden ist, von gewissem Einfluß sein dürften.

[1]) Vgl. dies. Journ. [2] 88, 469 (1913) die Analyse der dort angegebenen Kalkprobe (1). — Es sei hier erwähnt, daß E. Terres [J. f. Gasbel. 57, 605, 700 (1914)] gelegentlich von Untersuchungen über den Kohlenoxyd- und Stickoxydgehalt von Leucht- und Heizflammen in deren Verbrennungsprodukten 0,0006—0,0017 Vol. NO auf 1 Vol. CO_2 feststellte. Beim Vergleich des Mittelwertes mit dem aus unserer Analyse der Kalkprobe (1) berechneten Verhältnis NO : CO_2 würde sich eine gute Übereinstimmung ergeben. Allerdings ist, wie schon aus unseren Angaben über den Verlauf der Absorption der Säuren hervorgeht, ein solcher Vergleich nicht ohne weiteres angängig.

Der von Jordis bei der Zersetzung der längere Zeit der Luft ausgesetzten Alkalisilikatlösung mit Salzsäure angeblich beobachtete Chlorgeruch könnte nun möglicherweise anf die Gegenwart der Stickstoffverbindungen zurückzuführen sein. Bei Zusatz von mäßig konzentrierter Salzsäure zu der 3 Monate lang der Luft ausgesetzten Wasserglaslösung zeigte die (aus dem gebildeten Natriumcarbonat) sich (namentlich beim Erwärmen der Flüssigkeit) entwickelnde Kohlensäure tatsächlich einen Geruch, der etwas an Chlor erinnerte, aber durch den Geruch nicht sicher als solches identifiziert werden konnte. Ebenso war bei der Zersetzung des erwähnten, 40 Tage lang der Luft ausgesetzten Kalkhydrats mit Salzsäure ein Geruch zu beobachten, der nicht der reinen Kohlensäure zukommt, also, da andere Verunreinigungen nicht in Frage kommen, mittelbar oder unmittelbar auf die vorhandenen Stickstoffverbindungen zurückzuführen wäre. Dabei muß berücksichtigt werden, daß vorhandenes Nitrat unmittelbar mit der Salzsäure (abhängig von den Konzentrationsverhältnissen und der Temperatur) unter Bildung von Chlor reagieren könnte, während die bei Zusatz von Salzsäure aus dem Nitrit freiwerdende salpetrige Säure in der äußerst verdünnten und überdies stark salzsauren Lösung zunächst weitgehenden Zerfall gemäß: $3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O$ erfahren wird. Die so entstehende Salpetersäure könnte dann wieder mit der Salzsäure unter Chlorbildung in Reaktion treten, während das Stickoxyd (bzw. daraus entstehendes Stickstoffperoxyd) zum Teil entweichen könnte. Danach könnte also die sich entwickelnde Kohlensäure geringe Mengen bzw. Spuren von Chlor und Stickstoffperoxyd enthalten. Bei länger andauernder Lufteinwirkung auf die Wasserglaslösung und besonders bei einem erhöhten Gehalt an Stickstoffsäuren in der Atmosphäre des betreffenden Arbeitsraumes[1]) könnte schließlich eine der-

[1]) Bei meinen Versuchen war die Wasserglaslösung in der Zeit von Ende Juni bis Ende September der Luft ausgesetzt. Während dieser Zeit war natürlich der Arbeitsraum nicht geheizt und es wurde dort auch (während der Sommerferien) nur wenig Leuchtgas verbrannt, so daß die Atmosphäre nur wenig durch Verbrennungsgase verunreinigt, also auch der Gehalt an Stickstoffsäuren nur relativ gering war. Vgl. auch dies. Journ. [2] 88, 465 ff. (1913).

artige Anreicherung an Stickstoffsäuren in der Silikatlösung erfolgen, daß die bei der Zersetzung mit Salzsäure entweichende Kohlensäure eine entsprechend größere, durch den Geruch deutlicher wahrnehmbare Menge an Chlor enthalten würde.

Es sei schließlich noch erwähnt, daß das zu meinen Versuchen verwendete Wasserglas außer geringen Mengen Eisen auch noch Spuren von Mangan als Verunreinigung enthielt; bei der qualitativen Prüfung mit der Marshallschen Reaktion konnte eine deutliche Rosafärbung (von gebildetem Permanganat) beobachtet werden. Da, wie schon früher erwähnt, das Mangan in der alkalischen Lösung des Wasserglases durch den Luftsauerstoff autoxydiert wird, so könnte auch ein etwaiger Mangangehalt des Wasserglases an der Entstehung des Chlors beteiligt sein.

Soweit also die über einen Zeitraum von 3 Monaten sich erstreckenden Versuche einen sicheren Schluß zulassen, kann die von Jordis bei der Einwirkung von Luft auf eine Wasserglaslösung vermutete Bildung eines Persilikats nicht als zutreffend angesehen werden. Denn, abgesehen davon, daß eine solche Entstehungsart schon beim Vergleich mit anderen Persalzen wenig wahrscheinlich ist, wäre zu erwarten, daß ein in der Wasserglaslösung etwa entstehendes Persilikat (bei Zusatz von verdünnter Säure) die Reaktionen des Wasserstoffperoxydes aufweisen sollte. Es konnte aber in der der Luft ausgesetzten Wasserglaslösung auch nach 12 Wochen mittels der empfindlichsten und charakteristischen Titansäurereaktion keine Spur Wasserstoffperoxyd nachgewiesen werden. Der von Jordis bei der Zersetzung der der Luft ausgesetzten Natriumsilikatlösung mit Salzsäure beobachtete Chlorgeruch der entweichenden Kohlensäure ist daher auch nicht auf die Gegenwart von Persilikat zurückzuführen, sondern könnte, von einer etwaigen Verunreinigung des Wasserglases durch Mangan abgesehen, durch die aus der Luft aufgenommenen Stickstoffsäuren verursacht sein.

Prag, im Oktober 1915.

Über Verwertung der Küchenabfälle für Gewinnung von Trockenfutter und von Fett durch Ausnutzung der abgehenden Hitze der Gasanstalten, sowie anderer industrieller Betriebe;

von

Geh. Regierungsrat Prof. Dr. **A. Frank**, Charlottenburg.

In Verfolg der durch die jetzige Kriegslage bedingten Absperrung der Zufuhr ausländischer Futtermittel für die Ernährung und Erhaltung unserer Viehbestände und damit auch indirekt unserer Bevölkerung sind Schwierigkeiten entstanden, welche auf eine sorgfältige Verwendung und Heranziehung vieler im Lande selbst gewonnenen und bisher arg vernachlässigten Futterstoffe hinweisen. Ganz besonders gilt dies für die alltäglich und in größten Mengen erhaltenen Haus- und Küchenabfälle der Großstädte.

In einem bereits unterm 27. November 1914 von den Herren Ministern für Landwirtschaft und des Innern publizierten Rundschreiben an die Städte Preußens ist die Bedeutung dieser Aufgabe an Hand von Gutachten Sachverständiger, sowie von Berichten städtischer Verwaltungen eingehend erörtert; dagegen ist bei dem durch die Umstände gebotenen eiligen Vorgehen die Frage der besten Verwertungsart der Küchenabfälle nur im allgemeinen berührt, da hierbei nicht nur örtliche Verhältnisse und Gewohnheiten eine wesentliche Rolle spielen, sondern auch der für Errichtung geeigneter Anlagen erforderliche Aufwand an Zeit und Geld.

Für den Fachmann, gleichviel ob Landwirt oder Techniker, ist es freilich auf Grund der wissenschaftlichen Anlagen ohne weiteres klar, daß bei den Verhältnissen der Großstädte, auf welche letztere sich vornehmlich der Erlaß bezieht, ein gründlicher und dauernder Wandel der jetzigen Mißstände nur dadurch geschaffen werden kann, daß die aus den verschiedensten Stoffen gemischten feuchten, durch Schimmel und Fäulnis leicht verderblichen Küchenabfälle in geeigneten Anlagen rasch getrocknet und hierdurch gleichzeitig nicht nur desinfiziert

und konzentriert, sondern auch zu einem wirklich marktfähigen Kraftfuttermittel umgeformt werden.

Nach dem in dem angezogenen Ministerialerlasse unter Anlage 4 mitgeteilten Gutachten des Herrn Prof. Hansen, Königsberg, stellt sich sowohl auf Grund der Analysen, wie längerer Fütterungsversuche der Stärkewert des durch Trocknen von Küchenabfällen hergestellten sogenannten „Abfallmehls" mit 67,3% bzw. 68,3% gegenüber dem von Futtergerste mit 67,9% durchaus gleich und übertrifft den von Weizenkleie, welche trotz hohen Eiweißgehalts von 9,8% nur einen Gesamtstärkewert von 42,8% hat, um mehr als 50%.

Diese Zahlen gewinnen erst ihre volle Bedeutung, wenn man in Betracht zieht, daß Deutschland im letzten Friedensjahre 1913 zur Erhaltung seines Viehstandes 30 Millionen Dz. Futtergerste und 14 Millionen Dz. Kleie neben 33 Millionen Dz. anderem Kraftfutter im Gesamtwert von mehr als 1 Milliarde Mark einführen mußte.

Außer dem Futterwert der getrockneten Abfälle hat dann auch der Direktor des Hygienischen Instituts der Tierärztlichen Hochschule in Berlin, Herr Geheimrat Dr. Frosch die vollkommene Sterilisation und Unschädlichkeit des durch den Trockenprozeß erzielten Materials festgestellt, wie auch beide Herren die vorteilhafte Verwendung solcher Futtermehle sowohl für Milchvieh als für Mastvieh ausdrücklich betonen.

Wenn trotz dieser sehr günstigen Versuchsresultate, die, auch von der Praxis durch immer wachsende Nachfrage und durch Bewilligung eines bereits in normalen Friedenszeiten gern gegebenen Preises von M. 11.— per Dz., der jetzt auf nahe das Dreifache gestiegen ist, bestätigt wurden, die Anlagen für Massenherstellung dieses Futtermehls nur langsame Fortschritte machten, so lag der Grund hierfür in dem Mangel an Verständnis und gutem Willen, welchen die Hausbesitzer und besonders die Hausfrauen der Sache entgegenbrachten, wie auch in den gerade hierdurch erhöhten Kosten der Anfuhr und sachgemäßen Trennung der brauchbaren Abfälle von dem übrigen Hausmüll (Asche, Scherben, Papierreste usw.); nicht minder stellten sich aber bei der hierdurch bewirkten unregelmäßigen Fabrikation auch die Betriebskosten, wie der Aufwand des für die Trocknung nötigen Brennmaterials, übermäßig hoch.

Der so nötige Wandel zum Bessern ist aber gerade jetzt durch die schwierigen Zeitverhältnisse herbeigeführt. Zunächst wurde durch allgemein gültige Bestimmungen die sorgfältige Trennung der für Fütterungszwecke verwertbaren Küchenabfälle von dem übrigen Hausmüll usw. obligatorisch gemacht, wie auch diese Verordnung durch das Wirken gemeinnütziger Vereine dem Verständnis des einzelnen näher gebracht wurde.

Als noch wichtiger und bedeutsamer dürften sich aber die in der Technik der Abfallmehl- und Futtermehlherstellung eingeführten Verbesserungen erweisen, welche nicht nur eine vollkommene Ersparnis des für die Trocknung bisher nötigen Aufwandes an Brennmaterial, sondern auch einen weiteren sehr wesentlichen Vorteil durch gleichzeitige Gewinnung des in den Küchenabfällen in großen Mengen enthaltenen Fettes ermöglicht.

Diese beiden günstigen Resultate werden dadurch erzielt, daß für Beheizung und Trocknung, anstatt der jetzt dafür verwendeten besonderen Feuerungen, die bisher völlig unbenutzt durch den Schornstein entweichende Abhitze großer Betriebe, und zwar ganz besonders bei den Gasanstalten, ausgenutzt werden soll, wie auch die so gewonnene Hitze in gleicher Art dazu dient, das in den Küchenabfällen reichlich noch vorhandene Fett durch vorheriges Behandeln derselben mit heißem Wasser von den festen Bestandteilen abzuschmelzen und zu trennen. Geheimrat Professor Rubner beziffert die Menge des in den Städten täglich mit den Abfällen, Abwässern usw. verloren gehenden Fettes auf 20 g pro Kopf und Tag. Setzt man hiervon nur den vierten Teil, also 5 g pro Kopf, als aus den Küchenabfällen wieder gewinnbar ein, so repräsentiert dies schon einen sehr bedeutenden Wert, da diese Fette, welche für die Seifenfabrikation und die Herstellung von Schmierölen sehr verwendbar und gesucht sind, schon in normalen Zeiten mit 40—50 M. per 100 Kilo bezahlt werden, jetzt aber mehr als den dreifachen Marktwert haben. Ein weiterer sehr wesentlicher Nutzen dieser Vorbehandlung der Küchenabfälle mit heißem Wasser besteht aber darin, daß nicht nur die in denselben oft in großen Mengen enthaltenen, für manche Tiere schädlichen Beimengungen, wie Heringslaken, Pökelbrühen und Salze herausgelöst, sondern daß auch die Metallteile, wie Nadeln, Nägel usw., sowie kleinere Glas- und Ton-

scherben, deren Mitgenuß für die Tiere direkt gefährlich ist, bei dem Waschprozeß zu Boden sinken und so von den Futterstoffen getrennt werden. Die Konstruktion der für eine solche Vorreinigung dienenden Apparate ist zum Patent angemeldet.

Was die wirtschaftlich bedeutsamste Frage der für die Heiz- und Trockenoperationen nötigen großen Wärmemengen betrifft, so ergibt sich dafür eine sehr einfache, vielleicht aber gerade deshalb bisher übersehene Lösung in der Verwendung der bislang in Gasanstalten und anderen großen industriellen Betrieben durch den Schornstein fortgeführten enormen Wärmemengen, und zwar kommen hierbei die Gasanstalten in erster Reihe in Betracht, weil bei ihrem Betriebe die aus den Retortenöfen, bzw. Regeneratoren entweichenden Abgase, welche nicht nur ganz frei von Rauch und Asche sind, sondern auch bei nahezu vollkommener Verbrennung nur einen sehr geringen Sauerstoffgehalt haben, noch die hohe Temperatur von 550°—650° zeigen und diesen großen Wärmewert bisher völlig ungenutzt ins Freie führen. Als zahlenmäßiger und greifbarer Beweis hierfür mag der Betrieb der städtischen Gasanstalten in Berlin erörtert werden. Die städtischen Werke haben im Jahre 1913 für eine Leuchtgasproduktion von 333 Millionen cbm einschließlich Wassergas rund 917000 Tonnen Steinkohle vergast, aus denen bei rund 70% Koksproduktion rund 640000 Tonnen Koks gewonnen wurden, von denen bei dortigem Koksverbrauch von rund 14% des Gewichts der vergasten 917000 Tonnen Steinkohle rund 130000 Tonnen zur Unterfeuerung für die Gasretorten verwendet werden.

Nach vielfachen Feststellungen sind für die Gaserzeugung selbst nur 50% der aus obigen 130000 Tonnen Unterfeuerungskoks produzierten Wärme erforderlich, so daß mithin die aus der restlichen Hälfte von 65000 Tonnen erzeugte Wärme bisher ungenutzt entweicht. Da die Stadtgemeinde Berlin ausschließlich der Vororte jetzt eine Einwohnerzahl von 2071000 hat, so würden auch bei einer sehr reichlich angenommenen Produktion von 250 g roher Küchenabfälle pro Kopf und Tag schon die bei schwächstem Betriebe der Gasanstalten in den Sommermonaten bisher ungenutzt entweichenden Mengen von Wärme vollkommen genügen, um durch die Trocknung ein hochwertiges Futtermittel herzustellen, während die mit dem Herbst einsetzende stark gesteigerte Gaserzeugung auch noch die weitere Möglichkeit bietet, große Mengen von nach Berlin zugeführten Kartoffeln durch Trocknung in dauerhafte und für menschliche und tierische Ernährung bereits bestens erprobte und anerkannte Kartoffelflocken und Kartoffelschnitzel umzuwandeln. In gleicher Art könnte dann auch durch die Gasanstalten das Trocknen anderer für Nährzwecke dienender

gewerblicher Abfälle, von denen ich nur hier die in Berlin in großen Mengen als Rückstände der Brauereien produzierten Biertreber und Malzkeime nenne, in einer für die Gaswerke noch besonders vorteilhaften Weise, also gegen Lohn geschehen.

Was so für die Stadtgemeinde Berlin gilt, trifft selbstverständlich auch für den etwa $3^1/_2$ Millionen Einwohner umschließenden Bezirk von Großberlin zu, in welchem neben der „englischen" Gasanstalt noch eine Reihe anderer Gaswerke betrieben werden, und das Gleiche gilt dann auch für alle anderen Groß- und Mittelstädte des Deutschen Reiches, wie ja auch in dem schon eingangs erwähnten Rundschreiben der preußischen Minister an die Städte Preußens für die über 25000 Einwohner zählenden deutschen Städte eine Kopfzahl von 20,5 Millionen eingesetzt und daraus eine Produktion von $2^1/_2$ Millionen Dz. des aus den Küchenabfällen gewinnbaren Trockenfutters berechnet ist. Was dagegen die Gesamtzahl der deutschen Steikohlengaswerke betrifft, so stellt sich dieselbe auf 1335 Einzelanlagen, in welchen im vorigen Jahre aus 10500000 Tonnen Steinkohlen 3170 Millionen cbm Gas erzeugt wurden, zu dessen Herstellung wiederum rund $1^1/_2$ Millionen Tonnen Koks verbrannt wurden, von deren Heizwert bzw. Wärmeeffekt die Hälfte entsprechend 750000 Tonnen = 7500000 Dz. Koks bisher ungenutzt bleiben. Wenn nun auch der wesentliche Teil der Gasanstaltsbetriebe auf die vorerwähnten größeren Städte entfällt, und wenn man ferner in Betracht zieht, daß in den kleineren Orten und ihrer ländlichen Umgebung ausreichende Gelegenheit zur Verfütterung, bzw. Verwertung der rohen Küchenabfälle vorhanden ist, so wird doch die schon erwähnte Benutzung der Abhitze der Gasretortenöfen für Trocknung von Kartoffeln, sowie auch von Rübenschnitzeln und Blättern und anderen landwirtschaftlichen Erzeugnissen wohl auch für viele kleinere Gasanstalten sich als gut lohnend erweisen. Was aber die jetzt und an erster Stelle in Betracht kommenden Gasanstalten der größeren Städte betrifft, so dürfte es durchaus angezeigt sein, daß auch die damit zu kombinierenden Anlagen für Trocknung der Küchenabfälle von der städtischen Verwaltung übernommen werden. Ganz abgesehen davon, daß die für Begründung eines derartigen Unternehmens durch Privatleute nötigen Vorbereitungen, die, mit den Verhandlungen und der Finanzierung beginnend, sowie für Aufsuchen und Erwerb geeigneten Grundstücke, Erlangung der Baukonzession usw. eine sehr lange Zeit in Anspruch nehmen würden, über die wir bei jetzigem dringenden Notstand an Futtermitteln nicht verfügen könnten, sprechen auch zahlreiche und schwerwiegende Gründe für Übernahme der Sache in städtische Regie. Die für die Städte betriebenen Gaswerke disponieren in den meisten Fällen, und dies gilt

namentlich auch für Groß-Berlin, über für die Erbauung einer solchen Trockenanlage genügend freie Flächen; ebenso sind bei denselben stichhaltige Einsprüche bezüglich der für die Trockenanlagen erforderten Bauerlaubnis nicht zu erwarten, und schließlich ist die Lage der Gasanstalten in vielen Fällen nicht bloß für die Zufuhr des aus der Stadt kommenden Rohmaterials, sondern auch infolge der bestehenden Bahn- und Wasserverbindungen der Anstalten auch für die Verwertung, wie für Anfuhr und Abfuhr von Rohmaterialien und erzielten Fertigprodukten eine günstige.

Weiter kommt dann noch in Betracht, daß die städtischen, bzw. Gaswerksverwaltungen für einen solchen Betrieb über ein geschultes Personal verfügen, und daß ebenso die mit dem Versand und Verkauf der Produkte beauftragte Verwaltung leicht und ohne weiteres den vorhandenen Amtsstellen angeschlossen werden kann, wie sie auch andererseits den Käufern der erzeugten Futtermittel eine Garantie für gute und sorgfältig kontrollierte Qualität der Produkte gewährt. Als nicht minder wichtiges Moment kommt zugunsten einer städtischen Verwaltung dann aber noch hinzu, daß diese in der Lage ist, im Wege ortspolizeilicher Bestimmungen auch die strikte Durchführung der Verordnungen zu sichern, welche für richtige Trennung der Küchenabfälle von dem anderen Hausmüll zu erlassen sind, während, wie es die Erfahrung zeigt, der Privatunternehmer gegenüber der Indolenz und dem Unverstand des Publikums in dieser Beziehung vollkommen machtlos ist.

Wie aus den gemeinsam mit der Firma A. Borsig in Tegel aufgestellten Kostenanschlägen und Ertragsberechnungen hervorgeht, darf bei derartigen Anlagen ein lohnendes Ergebnis des darauf verwendeten Kapitals auch nach Wiedereintritt des Friedens für die Gasanstalt erwartet werden. Bei den finanziellen Schwierigkeiten, mit welchen die Gasindustrie gerade jetzt sowohl infolge der Erhöhung der Kohlenpreise, wie infolge der steigenden Konkurrenz der Elektrizitätswerke zu kämpfen hat, dürfte ein solches wirtschaftliches Resultat besonders willkommen zu heißen sein. Nicht minder bedeutsam erscheint es aber für die Großstadt, daß eine Ausdehnung der Kommunalverwaltungen auf dieses nicht bloß für die Ernährung der städtischen Bevölkerung, sondern auch für unsere gesamte Landwirtschaft so wichtige Gebiet der inländischen Futterbeschaffung nicht nur dazu beitragen wird, die drückende Abhängigkeit, in welcher sich Deutschland bis jetzt betreffs der Einfuhr von Futtermitteln vom Auslande befindet, zu mindern, sondern sie wird auch gleich wünschenswerte, nahe Berührungspunkte zwischen Stadt und Land und damit ein besseres Verständnis für deren gemeinsame Interessen schaffen.

Charlottenburg, den 31. März 1915.